



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**INCORPORAÇÃO DE POLÍMEROS INTRINSECAMENTE
CONDUTORES EM NANOFIBRAS DE CELULOSE
BACTERIANA**

DALIANA MÜLLER

**FLORIANÓPOLIS
2012**

Daliana Müller

**INCORPORAÇÃO DE POLÍMEROS INTRINSECAMENTE
CONDUTORES EM NANOFIBRAS DE CELULOSE BACTERIANA**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Guilherme M.O. Barra

Co-orientador: Prof. Dr. Carlos R. Rambo

Florianópolis
2012

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária
da
Universidade Federal de Santa Catarina

M958i Müller, Daliana

Incorporação de polímeros intrinsecamente condutores em nanofibras de celulose bacteriana [tese] / Daliana Müller ; orientador, Guilherme Mariz de Oliveira Barra. - Florianópolis, SC, 2012.

143 p.: il., grafs., tabs.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Engenharia de materiais. 2. Polimerização. 3. Celulose - Propriedades mecânicas. 4. Polímeros condutores. I. Oliveira, Carlos Augusto Silva de. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título.

CDU 620.1

Daliana Müller

INCORPORAÇÃO DE POLÍMEROS INTRINSECAMENTE
CONDUTORES EM NANOFIBRAS DE CELULOSE BACTERIANA

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 15 de março de 2012.

Prof. Guilherme M.O. Barra, Dr.
Orientador

Prof. Carlos R. Rambo, Dr.
Coorientador

Prof. Carlos Augusto Silva de Oliveira, Dr.
Coordenador do PGMAT

Banca Examinadora:

Prof^a. Bluma G. Soares, Dra
Universidade Federal do
Rio de Janeiro

Prof. Ricardo V. B. de Oliveira Dr
Universidade Federal do
Rio Grande do Sul

Prof. Luismar M. Porto, Dr
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof. Valdir Soldi, Dr
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof. Gean V. Salmoria, Dr
Universidade Federal de Santa Catarina

Aos meus pais, Ingo e Irene Müller,
Aos meus irmãos, Igor e Anaelka,
Ao meu marido Carlos R. Rambo.

AGRADECIMENTOS

Chegou a parte mais difícil da tese: escrever os agradecimentos.

Foram quatro anos de convívio com muitas pessoas, que por algum momento foram muito importantes tanto na minha vida pessoal, quanto na vida acadêmica. Primeiramente quero agradecer a Deus por ter colocado todas estas pessoas no meu caminho e, principalmente, por ter me dado uma família maravilhosa, cuja maior riqueza que eles puderam me dar foi a educação, o amor e a base para a formação da pessoa que sou hoje.

Ao meu orientador e amigo Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, por sempre ter acreditado em mim. Poderia escrever um livro das qualidades dele, tanto profissionais quanto pessoais. Quero deixar registrado o quanto eu o admiro como professor e orientador presente nestes quatro anos e disposto a me receber para discutir sobre os resultados. Ao meu Co-orientador Prof. Dr. Carlos Renato Rambo que já desde o mestrado me ensinou e ainda me ensina muito a ver outras possibilidades de conclusão de um mesmo resultado e também de como ser uma verdadeira pesquisadora.

Ao Prof. Dr. Luismar Porto pela disponibilização do InteLab para a produção da celulose e pelas valiosas contribuições ao trabalho.

Ao Prof. Dr. Miguel Gama pela aceite e coorientação do trabalho no LTEB (Universidade do Minho, Braga) durante meu estágio em Portugal.

Aos meus amigos de laboratório POLICOM: Claudia, Silvia, Bruninha, Jaqueline, pela amizade ajuda e carinho no dia a dia de convívio e aqueles que já seguiram outros caminhos.

Ao pessoal da sala 01: Fabio, Dani, Tati, Eloi e Euclides pela ajuda e ótima companhia.

Agradeço ao grupo de pesquisa do InteLab, pelos ensinamentos e pela ajuda na síntese da celulose bacteriana, bem como na manipulação das células. Agradeço principalmente à Derce por me incentivar a começar a trabalhar com celulose bacteriana e à grande amiga Fernanda, que sempre me ajudou e permanece ajudando e apoiando meu trabalho.

As minhas amigas eternas Janaína, Karina, Marcela, Eliandra e Priscila pelas risadas, conselhos e por sempre estarem dispostas a me ajudar.

Aos meus grandes amigos da Química, Luca, os Luciano's, Sandro e Lidi, pelo carinho e amizade desde a graduação.

Agradeço também aos investigadores do LTEB, em especial ao João Pedro Silva, por tudo, pelo suporte e conhecimento que comigo

partilhou. As minhas amigas eternas Dina e Ana Cristina por terem me acolhido com tanto carinho.

Ao meu marido Rambo pelo apoio, paciência e muito amor, sempre que precisei.

Aos meus pais, Ingo e Irene, pelo incentivo e apoio. Ao meu irmão Igor e minha cunhada Elisandra e à minha irmã Anaelka, por sempre estarem ao meu lado me incentivando. À minha sobrinha Gabriella por trazer luz e alegria à nossa família.

Agradeço ao laboratório LCME pelas análises de microscopia realizada neste trabalho.

Ao PGMAT e ao CNPq pelo apoio técnico e financeiro neste trabalho. À CAPES por ter me apoiado financeiramente durante o doutorado sanduíche.

*"A coragem é a primeira das qualidades
humanas porque garante
todas as outras."*

Aristóteles

RESUMO

Nesta tese foi estudada a incorporação de polímeros condutores como polipirrol (PPy), polianilina (PAni) e poli(3,4 etileno dioxi tiofeno) (PEDOT) em membranas de celulose bacteriana (CB) a partir do processo de polimerização oxidativa *in situ* do pirrol (Py), anilina (Ani) ou 3,4 etileno dioxitiofeno (EDOT) na presença de CB. As condições de obtenção dos compósitos poliméricos de CB/PPy, como: tempo de reação, concentração de pirrol e tipo de agente oxidante (cloreto de ferro III hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e persulfato de amônio (APS)) foram avaliadas a partir de diferentes técnicas de caracterização. A condutividade elétrica e morfologia dos compósitos de CB/PPy obtidos a partir da polimerização do pirrol com $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ são dependentes da concentração de Py e do tempo de reação. A interação entre os componentes dos compósitos de CB/PPy, a condutividade elétrica, a morfologia e as propriedades mecânicas são substancialmente influenciadas pelo tipo de agente oxidante utilizado na polimerização *in situ*. Os ensaios de cultura de células (neurônais PC12 e fibroblastos) nos compósitos de CB/PPy mostraram que estes materiais apresentam viabilidade para serem usados como suportes condutores para proliferação e adesão celular. Para os compósitos CB/PAni verificou-se que a razão do agente oxidante, tempo e meio de reação exercem influência significativa na morfologia, propriedades mecânicas e na condutividade elétrica. Entretanto, o grau de cristalinidade é independente da concentração de anilina e do meio reacional utilizado na preparação de CB/PAni. Nos compósitos de CB/PEDOT, também foi verificado que as propriedades são afetadas pelo tempo de polimerização. Foram obtidos compósitos de CB/PEDOT com elevado valor de condutividade elétrica ($15 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), maior do que os encontrados para CB/PAni e CB/PPy. Os resultados apresentados neste estudo mostraram que é possível controlar as propriedades de nanofibras de CB recobertas com polímeros condutores através das condições de reação. Os compósitos obtidos neste trabalho são promissores para serem usados em diversas aplicações tecnológicas, tais como: suportes para engenharia de tecidos, liberação controlada de drogas, músculos artificiais, sensores químicos e biológicos etc.

Palavras Chave: Polimerização oxidativa *in situ*, celulose bacteriana, polímeros intrinsecamente condutores, estabilidade térmica, nanofibras, propriedades mecânicas.

ABSTRACT

This thesis presents the incorporation of conductive polymers such as polypyrrole (PPy), polyaniline (PANI) and poly (3,4 ethylene dioxy thiophene) (PEDOT) in bacterial cellulose membranes (BC) through *in situ* oxidative polymerization of pyrrole (Py), aniline (ANI) or 3,4-ethylene dioxy thiophene (EDOT) in the presence of CB. The conditions for obtaining polymer composites of CB/PPy, such as reaction time, concentration of pyrrole and type of oxidant (iron III chloride hexahydrate ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and ammonium persulfate (APS)) were evaluated by different characterization techniques. The electrical conductivity and morphology of composites of CB/PPy obtained from the polymerization of pyrrole with $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ are dependent on the concentration of Py and reaction time. The interaction between the components of the composite CB/PPy, electrical conductivity, morphology and mechanical properties are substantially influenced by the type of oxidizing agent used for *in situ* polymerization. However, the degree of crystallinity of the CB and the doping level of PPy are not affected by the conditions of polymerization. The cell culture assays (neuronal, fibroblast and endothelial cells) in the composite CB/PPy revealed that these materials are potential candidates for applications as conducting supports for proliferation and cell adhesion. For the composites CB/PANI it was found that the ratio of the oxidizing agent, time and reaction medium had a significant effect on the morphology, mechanical properties and electrical conductivity. However, the degree of crystallinity was independent of the concentration of aniline and the reaction medium used to prepare the composite. In composites CB/PEDOT, it was also found that the properties were affected by the polymerization time. CB/PEDOT composites were obtained with high electrical conductivity value ($10 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), higher than those found for CB/CB and PANI/PPy. The results reported in this work showed that it is possible to control the properties of CB nanofibers coated with conductive polymers through the reaction conditions. The composites obtained in this study are promising for use in various technological applications such as smart clothing, electronic devices, supports for tissue engineering, supports for drug release, artificial muscles, chemical and biological sensors, etc.

Keywords: *in situ* oxidative polymerization, bacterial cellulose, Intrinsic Conductive Polymers, thermal stability, nanofibers, mechanical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Condutividade elétrica dos principais polímeros condutores.....	34
Figura 2: Estrutura química da unidade de repetição para; a) PPy neutro, b) polaron e c) bipolaron (Skotheim et al., 2007).....	36
Figura 3: Esquema ilustrando a mobilidade dos portadores de carga: a) intramolecular, b) intermolecular e c) entre partículas (Herman 1986).....	38
Figura 4: Fórmula geral da polianilina não-dopada, composta por y e (1-y) unidades repetitivas das espécies reduzidas e oxidadas, respectivamente (Mattoso et al., 2005).....	39
Figura 5: Principais estados de oxidação da estrutura química representada pela unidade de repetição da polianilina.....	39
Figura 6: Esquema do mecanismo de protonação da base de esmeraldina (Gazotti et al., 1999).....	41
Figura 7: Estrutura química da unidade de repetição do PEDOT.....	42
Figura 8: Mecanismo de reação do EDOT com Fe III p-toluenosulfonado (Skotheim and Reynolds 2007).....	43
Figura 9: Estrutura química da Celulose Bacteriana.....	44
Figura 1.1.1: Preparação das membranas de celulose bacteriana.....	56
Figura 1.1.2: Percentual de massa e resistividade elétrica em função da concentração de pirrol.....	58
Figura 1.1.3: Aumento do percentual de massa e diminuição da resistividade elétrica em função do tempo de reação.....	59
Figura 1.1.4: Espectros de FTIR de celulose bacteriana e PPy puro e compósitos CB/PPy obtida com diferentes: a) concentração de Py com 240 minutos e b) tempo de reação para concentração 0,03 mol.L ⁻¹	61
Figura 1.1.5: Espectros de DRX da CB e PPy puro e do compósito CB/PPy 0.03 mol.L ⁻¹	62
Figura 1.1.6: Micrografias de MEV-FEG: a) da CB pura; e dos compósitos após 240 minutos de reação, com diferentes concentrações Py: b) 0,01 mol.L ⁻¹ , c) 0,02 mol.L ⁻¹ , d) 0,03 mol.L ⁻¹ e) 0,04mol.L ⁻¹ e f) 0,05mol.L ⁻¹	63
Figura 1.1.7: Micrografias MEV- FEG dos compósitos de CB/PPy com 240 minutos de reação, com concentração de Py de: a-b) 0.01 mol.L ⁻¹ , c-d) 0.03 mol.L ⁻¹ e e-f) 0.05 mol.L ⁻¹	65
Figura 1.1.8: Micrografias de MEV-FEG dos compósitos de CB/PPy obtidos com 0.03 mol.L ⁻¹ em diferentes tempos de reação: a) 15 minutos, b) 30 minutos, c) 90 minutos, e d) 150 minutos.....	66
Figura 1.2.1: Micrografia de MEV-FEG; a-b) celulose bacteriana, c-d) CB/PPy.APS e e-f) CB/PPy.FeCl ₃ na concentração 0,05 mol/L.....	71
Figura 1.2.2: Membranas de celulose bacteriana polimerizada com polipirrol..	72
Figura 1.2.3: Espectro de infravermelho por Transformada de Furrie: a) do compósito CB/PPy.APS e b) CB/PPy.FeCl ₃	74
Figura 1.2.4: Espectros de; a) perda de massa e b) derivada, dos componentes puros e compósitos CB/PPy.APS.....	76

Figura 1.2.5: Espectros de; a) perda de massa e b) derivada, dos componentes puros e compósitos CB/PPy.FeCl ₃	78
Figura 1.2.6: Condutividade elétrica dos compósitos CB/PPy.APS e CB/PPy.FeCl ₃ em função da concentração de Py nas nanofibras de CB.....	81
Figura 1.2.7: Curvas de tensão deformação: a) dos compósitos CB/PPy.APS e b) dos compósitos CB/PPy.FeCl ₃	83
Figura 1.2.8: Curvas de tensão χ deformação dos a) hidrogéis de CB/PPy.FeCl ₃ e CB/PPy.APS com concentrações de pirrol utilizadas na reação de: 0,01 b), 0,03 c) e 0,05 d) mol.L ⁻¹	85
Figura 1.2.9: Espectro de N1s dos componentes puros e dos compósitos.....	87
Figura 1.2.10: Espectro de O1s: a) da CB pura; b) CB/PPy.APS e c) CB/PPy.FeCl ₃	89
Figura 1.2.11: Possível ligação da celulose bacteriana no polipirrol.....	90
Figura 1.3.1: Micrografias das células L929, fibroblastos ligadas à superfície dos compósitos BC/PPy.FeCl ₃ : a-b) concentração de Py 0,01 mol/L, c-d) 0,03 mol/L e e-f) 0,05 mol/L em 3 e 5 dias de cultivos respectivamente.....	95
Figura 1.3.2: Área relativa de contato de superfície celular em função dos dias de cultivos.....	96
Figura 1.3.3: Células PC12 nas membranas de CB pura e nos compósitos CB/PPy.APS: a) em função do tempo de cultivo e b) micrografias das células PC12 pelo método <i>Live and Dead</i>	97
Figura 1.3.4: Micrografias das células PC12: a-b) na CB pura, c-d) no compósito CB/PPy.APS.....	98
Figura 1.3.5: Células PC12 nas membranas de CB pura e nos compósitos CB/PPy.FeCl ₃ : a) em função do tempo de cultivo e b) micrografias das células PC12 pelo método <i>Live and Dead</i>	100
Figura 2.1: Condutividade elétrica em função da razão molar FeCl ₃ /Ani.....	108
Figura 2.2: Condutividade elétrica em função do tempo de polimerização.....	109
Figura 2.3: Espectros de FT-IR dos compósitos CB/PAni.H ₂ O e CB/PAni.HCl polimerizados em 6 e 18 horas.....	111
Figura 2.4: As análises de TGA dos componentes puros e dos compósitos CB/PAni.H ₂ O e CB/PAni.HCl.....	112
Figura 2.5: Curva tensão deformação: a) CB pura, b) CB/PAni.H ₂ O e c) CB/PAni.HCl.....	114
Figura 2.6: Padrões de difração de raios-X dos componentes puros CB, PAni.H ₂ O e PAni.HCl e dos compósitos CB/PAni polimerizados em H ₂ O e HCl durante 18 h.....	115
Figura 2.7: Micrografias MEV-FEG: a) da CB, b) dos compósitos CB/Pani.H ₂ O e c) CB/Pani.HCl polimerizados com 0,1 mol/L de anilina com 6h de reação e c e e) com 18 horas de reação, respectivamente.....	116
Figura 2.8: Micrografias MEV-FEG: a) CB, dos compósitos CB/Pani.H ₂ O e c) CB/Pani.HCl polimerizados com 0,1 mol/L de anilina com 6h de reação.....	117
Figura 3.1: Condutividade elétrica dos compósitos CB/PEDOT em função do tempo de reação.....	123

Figura 3.2: Espectro de FTIR dos componentes puros e dos compósitos CB/PEDOT.....	124
Figura 3.3: Perda de massa dos componentes puros e dos compósitos em função da temperatura.....	126
Figura 3.4: Micrografias de MEV-FEG dos compósitos CB/PEDOT polimerizados durante: a e b) 2 dias, c e d) 5 dias, e e f) 7 dias de reação.....	128

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.2.1: Parâmetros da análise térmica (TG) dos componentes puros e dos compósitos.....	80
Tabela 1.2.2: Composição elementar dos componentes puros e dos compósitos	86
Tabela 1.2.3: Grau de protonação dos componetes puros e dos compósitos...	88
Tabela 2.1: Parâmetros da análise térmica (TG) dos componentes puros e dos compósitos.....	113

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATR	Refletância Atenuada Total
Ani	Anilina
APS	Persulfato de Amônio
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
CB	Celulose Bacteriana
DP	Padrão de dois pontos
DMA	Análise Dinâmico-Mecânica
DRX	Difração de raios X
DBSA	Ácido Dodecilbenzeno sulfônico
EDOT	3,4 etileno dioxitiofeno
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
MEV	Microscopia Eltrônica de Varredura
MEV-FEG	Microscopia Eltrônica de Varredura por Emissão de Campo
MO	Microscopia Óptica
PAni	Polianilina
PEDOT	Poli (3,4 etileno dioxitiofeno)
PIC	Polímero intrinsecamente Condutor
PPy	Polipirrol
PSS	Poli (estireno sulfonado)
T _g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
XPS	Espectroscopia foto-eletrônica de raios X

W_i Massa inicial

W_f Massa final

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	27
OBJETIVOS.....	29
OBJETIVO GERAL.....	29
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	29
ORGANIZAÇÃO DO DOCUMENTO.....	31
REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	33
POLÍMEROS INTRINSECAMENTE CONDUTORES.....	33
<i>Polipirrol.....</i>	35
<i>Polianilina.....</i>	38
<i>Poli (3,4- etileno dioxítiofeno) PEDOT.....</i>	41
CELULOSE BACTERIANA.....	44
POLÍMEROS CONDUTORES INCORPORADOS NA CELULOSE BACTERIANA.....	46
CAPÍTULO 1.....	49
1.0 INTRODUÇÃO.....	51
SEÇÃO 1.1.....	53
1.1.1 <i>Materiais e Métodos.....</i>	55
1.1.2 <i>Procedimento Experimental.....</i>	55
1.1.3 <i>Caracterização.....</i>	56
1.1.4 <i>Resultados e Discussão.....</i>	57
SEÇÃO 1.2.....	67
1.2.1 <i>Procedimento Experimental.....</i>	69
1.2.2 <i>Caracterização.....</i>	69
1.2.3 <i>Resultados e Discussão.....</i>	70
SEÇÃO 1.3.....	91
1.3.1 <i>Procedimento Experimental e Caracterizações.....</i>	93
1.3.1.1 <i>Estudo de Fibroblastos (L929) in vitro.....</i>	93
1.3.1.2 <i>Estudo de Cultura de células neuronais (PC12) in vitro.....</i>	93
1.3.2. <i>Resultados e Discussão.....</i>	94
1.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	101
CAPÍTULO 2.....	103
2.0 INTRODUÇÃO.....	105
2.1. PARTE EXPERIMENTAL.....	106
2.1.1. <i>Material.....</i>	106
2.1.2. <i>Preparação do compósito CB/PAni.....</i>	106
2.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	106
2.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	117
CAPÍTULO 3.....	119

3.0 INTRODUÇÃO.....	121
3.1 PARTE EXPERIMENTAL.....	122
3.1.1. <i>Material</i>	122
3.1.2. <i>Preparação do compósito CB/PEDOT</i>	122
3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	122
3.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	128
4.0 CONCLUSÕES	131
5.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	133
6.0 REFERÊNCIAS	135

INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Polímeros intrinsecamente condutores (PIC), como polipirrol (PPy), polianilina (PAni) e poli (3,4 etileno dioxitiofeno) (PEDOT) têm sido estudados em diferentes áreas devido às suas propriedades intrínsecas associadas à estabilidade ambiental, condutividade elétrica, que pode ser controlada através do uso de agentes dopantes, podendo atingir valores de 10^2 S.cm^{-1} e síntese relativamente fácil. Entretanto, estes materiais apresentam dificuldades de processamento e baixa resistência mecânica, quando comparados aos polímeros de engenharia.

Várias estratégias vêm sendo utilizadas para contornar tais limitações. Uma delas consiste em modificar o polímero condutor adicionando um polímero isolante. Estes materiais apresentam como estrutura uma matriz do polímero isolante (em maior concentração volumétrica) e uma fase constituída pelo polímero intrinsecamente condutor. A incorporação de PIC em matrizes de polímeros isolantes tem como objetivo principal o desenvolvimento de misturas poliméricas de modo a associar as propriedades mecânicas, térmicas e processabilidade da matriz com as propriedades elétricas, óticas e magnéticas dos PICs. Estes materiais vêm sendo largamente estudados por apresentarem propriedades específicas e pelo grande potencial em aplicações tecnológicas, tais como: fabricação de dispositivos eletrônicos moleculares, eletrodos para baterias de estado sólido, tintas anti-corrosivas, revestimentos para blindagem eletromagnética, sensores e para aplicações na área biomédica como na engenharia de tecidos.

Entre os métodos relatados na literatura para a obtenção de compósitos contendo polímeros condutores e isolantes, considera-se de grande interesse a mistura por polimerização *in situ*. Esta técnica consiste em polimerizar, por exemplo, anilina (Ani), pirrol (Py) ou 3,4 etileno dioxitiofeno (EDOT) na presença de um polímero isolante como, por exemplo: fibras, borrachas ou tecido, permitindo a obtenção de um novo material com a combinação das propriedades de ambos os componentes.

A escolha do material utilizado como matriz polimérica na fabricação de dispositivos poliméricos condutores é uma etapa importante para viabilizar o uso em diversas aplicações tecnológicas. A utilização de membranas porosas formadas por nanofibras de celulose proveniente da síntese bacteriana é bastante atraente, uma vez que este material, também referido como celulose bacteriana (CB), possui a mesma composição química e propriedades adequadas dos derivados de celulose. Devido à elevada capacidade de retenção de forma da CB, é

possível produzir estruturas tridimensionais com geometria pré-definida. Além das propriedades inerentes à CB, como alta capacidade de retenção de água, biocompatibilidade e alta pureza, a sua microestrutura fibrilar é semelhante à de polímeros obtidos por eletrofiação e à matriz extracelular produzida por células. A CB apresenta uma matriz composta por longas fibras que possuem resistência mecânica no estado hidratado e pode ser utilizada como *scaffolds* (arcabouços) em engenharia de tecidos e órgãos. Portanto, a obtenção de compósitos formados por uma rede tridimensional de nanofibras poliméricas de CB recobertas por polímeros intrinsecamente condutores, tais como PEDOT, PPy e PANi é bastante interessante, pois pode combinar as atividades biológicas da CB com a habilidade de estimular eletricamente a regeneração de tecidos, viabilizando o uso em várias aplicações na área biomédica e outras.

Baseado no exposto acima este trabalho se propõe a responder as seguintes questões, que formam o conjunto de hipóteses a serem defendidas:

- ✓ É possível recobrir homogeneamente nanofibras biopoliméricas com polímeros condutores?
- ✓ Qual o grau de interação química entre os polímeros após o recobrimento?
- ✓ É possível utilizar os polímeros recobertos em aplicações biomédicas?

O caráter inovador desta tese está intimamente refletido nas respostas a essas questões. Dada a escassez de relatos na literatura a respeito das misturas físicas de CB com PICs, serão investigadas as condições de reação mais adequadas para o desenvolvimento de novos materiais com a combinação das propriedades intrínsecas da CB e dos PICs, especificamente o polipirrol, polianilina e poli(3,4 etileno dioxi tiofeno).

OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL

Obtenção e caracterização de compósitos poliméricos condutores elétricos de celulose bacteriana (CB) com polipirrol (PPy), polianilina (PAni) ou poli(3,4 etileno dioxitiofeno) (PEDOT).

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Avaliar o método de polimerização *in situ* para obtenção de compósitos condutores;
- ✓ Relacionar as seguintes condições de polimerização química oxidativa do pirrol, anilina e EDOT na presença de CB: tempo, teor de monômero e concentração de agente oxidante, com a estrutura e propriedades dos compósitos obtidos;
- ✓ Investigar o efeito do agente oxidante utilizado para a obtenção de compósitos de CB/PPy nas suas propriedades.
- ✓ Avaliar a adesão e proliferação de fibroblastos e células neuronais (PC12) nos compósitos de CB/PPy.

ORGANIZAÇÃO DO DOCUMENTO

Este trabalho aborda o seguinte tema: “Polímeros condutores incorporados em nanofibras de celulose bacteriana”. O mesmo possui uma revisão bibliográfica que discute, com base em trabalhos reportados na literatura, os respectivos temas estudados nesta tese, que foi dividida em três capítulos.

O Primeiro Capítulo, dividido em três seções, apresenta as estratégias desenvolvidas para a obtenção de compósitos de CB/PPy com estruturas e propriedades físico-químicas controladas pelas condições de síntese do pirrol na presença de CB.

A SEÇÃO 1.1 aborda a metodologia e discussões relacionadas à influência do tempo e concentração de pirrol utilizado para preparação de compósitos de CB/PPy na resistividade elétrica, morfologia, grau de cristalinidade e porcentagem de PPy depositado nas nanofibras de CB.

A SEÇÃO 1.2 apresenta uma discussão à respeito do efeito do agente oxidante usado na reação *in situ* na estrutura e propriedades dos compósitos de CB/PPy.

A SEÇÃO 1.3 aborda a viabilidade de utilização de compósitos CB/PPy como *scaffolds* para cultura tridimensional (3D) de diferentes linhagens de células.

O CAPÍTULO 2 apresenta um estudo direcionado à obtenção de membranas porosas constituídas por nanofibras condutoras de eletricidade, a partir do processo de polimerização oxidativa *in situ* da anilina (Ani) na presença de celulose bacteriana (CB) utilizando como solvente água (H₂O) e meio ácido (HCl), avaliando suas propriedades físico-químicas.

E por fim, o CAPÍTULO 3 aborda o desenvolvimento de membranas condutoras através da polimerização *in situ* do monômero EDOT utilizando como agente oxidante o Fe III p-toluenosulfonado. No final de cada capítulo são apresentadas as considerações finais referentes aos temas abordados.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

POLÍMEROS INTRENSICAMENTE CONDUTORES

Durante a última década o interesse em polímeros intrinsecamente condutores (PIC) tem aumentado, tanto no meio científico, como na área industrial, para diversas aplicações tecnológicas (Yavuz et al., 2005), como em baterias recarregáveis (Bengoechea et al, 2006), dispositivos eletrônicos (Spinks et al., 2004; Riul Jr et al, 2003), sensores químicos, térmicos e mecânicos, biosensores (Al-Mashat et al., 2008; Savage 2009; Hamilton et al., 2005; Wu, et al., 2007; Sousa, et al., 2005; Lakard, et. al., 2005), células fotovoltaicas (Wu et al., 2008; Arenas et al., 2008), colas e tintas condutoras (Rahman et al., 2006; Troung et al., 2000; Armelin et. al., 2008), diodos emissores de luz (Bejbouj et al., 2009), supercapacitores (Hasmi et al., 2005; Fan et al., 2006; Mattoso, 1996) etc.

Os PICs representam uma classe de materiais que combinam as propriedades mecânicas e processabilidade dos polímeros com um comportamento elétrico, óptico e magnético semelhante ao dos metais e semicondutores inorgânicos. Estas características fazem com que estes materiais se enquadrem na categoria dos chamados Metais Sintéticos. (Leea et al., 1997; Dai et al., 2007).

Esses polímeros são formados por cadeias contendo duplas ligações C=C conjugadas, conforme ilustradas na Figura 1. No entanto, estes materiais são isolantes e possuem valores de condutividade elétrica inferiores a 10^{-12} S.cm⁻¹. A partir do processo de oxidação ou redução das cadeias poliméricas, a condutividade elétrica destes polímeros aumenta significativamente, podendo atingir valores próximos aos dos materiais semicondutores e condutores (Palaniappan and John 2008; Zoppi et al., 1993).

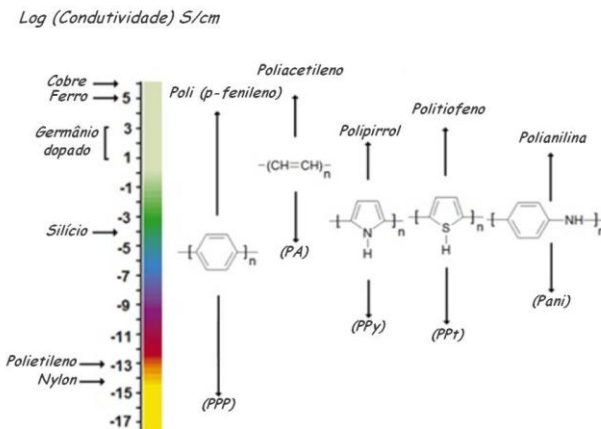


Figura 1: Condutividade elétrica dos principais polímeros condutores.

A oxidação ou redução do polímero conjugado pode ser efetuada eletroquimicamente ou quimicamente, através da utilização de agentes de transferência de carga (aceptores ou doadores de elétrons). Esses agentes são chamados de “dopantes” em analogia à dopagem dos semicondutores, porém são adicionados em quantidades muito superiores, pois a massa do dopante pode chegar a até 50% da massa total do composto (Faez et al., 2000). Outros processos, tais como fotodopagem, dopagem por injeção de cargas ou por protonação são encontrados na literatura (MacDiarmid 2001).

A condutividade elétrica dos PICs pode variar conforme o método de oxidação ou redução das cadeias poliméricas, da estrutura química do polímero conjugado, do potencial de oxidação do agente dopante e da concentração dos transportadores de carga disponíveis para a condução; além de outras técnicas que facilitam o transporte de elétrons ao longo da cadeia do polímero condutor.

Particularmente, polipirrol (PPy), polianilina (PAni), Poli (3,4 etileno dioxitiofeno) (PEDOT) e politiofeno (PT) são os mais frequentes polímeros condutores estudados devido a estabilidade à temperatura ambiente, à alta condutividade elétrica e à facilidade de síntese quando comparadas aos outros PIC (Lu et al., 2008; Yang et al., 2005).

Polipirrol (PPy)

O primeiro PPy sintetizado foi em 1916 e desde então este material vem sendo intensamente investigado devido à suas propriedades físico-químicas como capacidade de troca-iônica, caráter hidrofóbico, condutividade elétrica que pode ser controlada através do uso de agentes dopantes, podendo atingir valores de até 400 S.cm^{-1} e excelente estabilidade térmica quando comparadas aos outros PICs (Huijs et al., 2002). O PPy tem potencial para ser utilizado em aplicações tecnológicas, tais como: na fabricação de dispositivos eletrônicos moleculares, eletrodos para baterias de estado sólido, eletrólitos sólidos para capacitores, tintas anti-corrosivas, revestimentos para blindagem eletromagnética e para dissipação de cargas estáticas, sensores e para aplicações na área biomédicas como na engenharia de tecidos (Oh et al., 2002; Wan et al., 2004; Burns et al., 2007; Lee et al., 1995). O PPy pode ser sintetizado quimicamente ou eletroquimicamente, podendo apresentar-se em várias formas, incluindo filmes finos, pós, partículas coloidais ou ocas e nanotubos (Slimane et al., 2009; Jakab et al., 2007).

A condutividade elétrica do polipirrol e de outros polímeros intrinsecamente condutores foi primeiramente explicada com base no “modelo de bandas”, semelhante aos semicondutores inorgânicos. Num cristal, como em um polímero, a interação da célula unitária com todos os seus vizinhos leva à formação de bandas eletrônicas. Os níveis eletrônicos ocupados de mais alta energia constituem a banda de valência (BV) e os níveis eletrônicos vazios de mais baixa energia, a banda de condução (BC). Estes estão separados por uma faixa de energia proibida chamada de *gap*, cuja largura determina as propriedades elétricas intrínsecas do material. Entretanto, este modelo não é adequado para explicar a condutividade elétrica de polímeros intrinsecamente condutores como poli (p-fenileno), politiofeno, poliacetileno, polianilina, polipirrol e seus derivados (Faez et al., 2000).

Para polímeros condutores como o Polipirrol (PPy), o grupo aromático heterogêneo promove estabilidade química à temperatura ambiente e através do processo redox, os inúmeros elétrons π da cadeia são oxidados ou reduzidos, permitindo a obtenção de um material com condutividade elétrica semelhante aos materiais semicondutores e condutores (Skotheim et al., 2007).

O PPy neutro está representado na Figura 2a e é caracterizado como um material isolante elétrico. Quando o polímero é submetido ao

processo de oxidação, ocorre a remoção de um elétron da cadeia, formando-se um cátion radical, denominado de polaron em química de sólidos. Este processo pode ser interpretado como a redistribuição de elétrons π , que polariza a cadeia polimérica apenas localmente, produzindo uma modificação de curto alcance na distribuição espacial dos átomos. Um polaron consiste de um íon radical com carga unitária e $\text{spin}=1/2$, associado a uma distorção da rede e à presença de estados localizados no *gap*, denominados *band-gap's* (Figura 2b). No processo de formação do polaron, a banda de valência permanece preenchida e a banda de condução vazia, e não há o aparecimento do caráter metálico, uma vez que o nível parcialmente ocupado está localizado no *band-gap* de mais baixa energia (Faez et al., 2000).

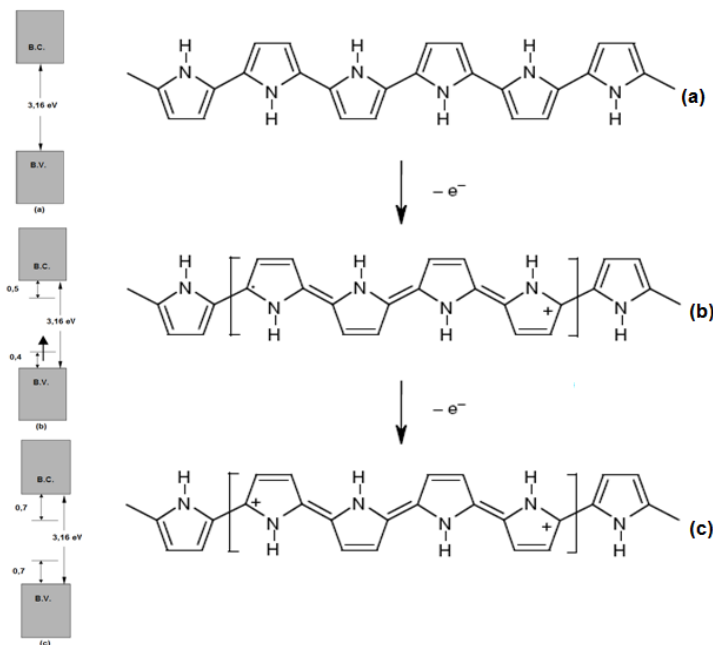


Figura 2: Estrutura química da unidade de repetição para; a) PPy neutro, b) polaron e c) bipolaron (Skotheim et al., 2007).

Quando um segundo elétron é removido da cadeia polimérica, podem ocorrer duas situações: ou o elétron é removido da cadeia polimérica, ocasionando a criação de mais um estado polaron, ou é removido do estado polaron já existente. No último caso, ocorre a

formação de um bipolaron (Figura 2c), que é definido como um par de cargas iguais (dicátion com $\text{spin} = 0$, associado a uma forte distorção do retículo). A formação de um bipolaron é favorecida em relação à formação de dois polarons, uma vez que o ganho de energia decorrente da interação de duas cargas com a rede é maior do que a repulsão coulombiana entre as cargas de mesmo sinal, ou seja, a formação de um bipolaron é termodinamicamente favorecida. Portanto, assim como nos semicondutores inorgânicos, os polímeros condutores devem ser dopados para apresentar maior condutividade. Na maioria dos polímeros condutores, como polipirrol e politiofeno, o processo de dopagem ocorre simultaneamente com a oxidação da cadeia. Elétrons são retirados da cadeia durante a oxidação e há inserção de contra-íons (dopantes) para balancear a carga. Entretanto, de forma diferente dos semicondutores cerâmicos, por exemplo, os portadores de carga não são elétrons ou buracos localizados no interior de bandas e sim defeitos carregados, os polarons e bipolarons, localizados ao longo da cadeia polimérica (Faez et al., 2000). Essa particularidade influencia diretamente o mecanismo de transporte no interior da cadeia do polímero. Assim, a condutividade elétrica do PPy é proporcional à concentração de portadores de carga e também à sua mobilidade na rede. A mobilidade dos portadores de carga ocorre de duas maneiras: mobilidade intermolecular e intramolecular.

A mobilidade intramolecular corresponde à movimentação de cargas no interior da molécula e a intermolecular envolve “saltos” ou tunelamento das cargas entre as cadeias poliméricas. Quando um campo elétrico é aplicado, os portadores de carga (polaron e bipolaron) movem-se ao longo de uma cadeia de PPy através do rearranjo das ligações duplas e simples contidas na cadeia principal, uma vez que o transporte de carga intermolecular requer maior energia do que a condução intramolecular. No entanto, quando um portador de carga alcança qualquer defeito na cadeia molecular, ou chega ao final dela, os portadores de carga saltam para as cadeias vizinhas (Skotheim et al., 2007). Assim a condutividade global é a soma das componentes de mobilidade intramolecular, intermolecular, e interpartículas.

A mobilidade intramolecular está restrita à conformação e a defeitos da cadeia polimérica de PPy, que é intrinsecamente planar e linear, porém defeitos na conformação podem ocorrer durante a sua polimerização. A movimentação intermolecular dos portadores de carga depende da organização das cadeias poliméricas, ou seja, depende do grau de cristalinidade de PPy (Skotheim et al., 2007). Além disso, a

condução elétrica ocorre também através da mobilidade de cargas entre partículas do polímero condutor, como esquematizado na Figura 3.

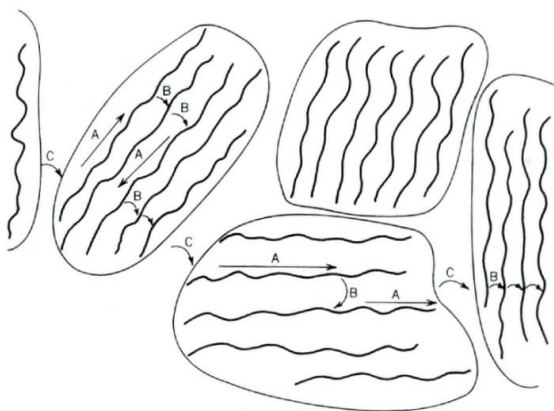


Figura 3: Esquema ilustrando a mobilidade dos portadores de carga: a) intramolecular, b) intermolecular e c) entre partículas (Herman 1986).

Polianilina (PAni)

A polianilina (PAni) é constituída por unidades de repetição p-fenilenoimina, podendo apresentar-se em vários estados de oxidação e diferentes valores de condutividade elétrica. Este material é conhecido desde 1862 como aniline *black*, quando foi obtido pela primeira vez por Letheby, através de uma oxidação anódica da anilina em ácido sulfúrico (Kumar et al., 1998). A PAni tem recebido grande atenção nos últimos anos devido à suas propriedades únicas, tais como: estabilidade química, facilidade de polimerização, baixo custo do monômero, bem como a suas propriedades eletrônicas, biológicas e ópticas (Zhong et al., 2007; Sheng et al., 2004; Amaral et al., 2001; Mattoso et al., 1995). A composição química da unidade de repetição da polianilina na sua forma de base (não-dopada) é dada por uma fórmula geral, conforme ilustrado na Figura 4 (Mattoso et al., 1996).

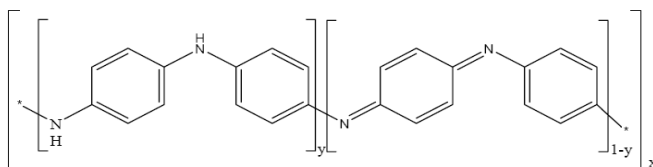


Figura 4: Fórmula geral da polianilina não-dopada, composta por y e (1-y) unidades repetitivas das espécies reduzidas e oxidadas, respectivamente (Mattoso et al., 1996).

O valor de y pode variar continuamente entre 0 e 1, dependendo do grau de oxidação da polianilina. Quando o valor de y é 0, o polímero encontra-se completamente oxidado (contendo somente imina); já quando o valor de y é 1, o polímero encontra-se completamente reduzido (contendo somente amina) (Mattoso et al., 2005). A Figura 5 representa os estados de oxidação mais estudados da Polianilina.

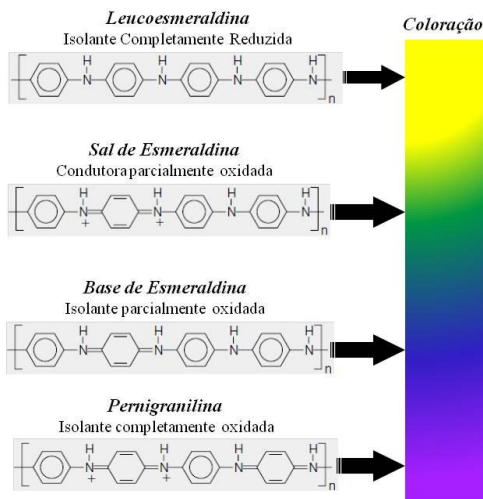


Figura 5: Principais estados de oxidação da estrutura química representada pela unidade de repetição da polianilina.

A polianilina e seus derivados formam outra classe de polímeros condutores em relação ao processo de dopagem, uma vez que

pode ser dopada por protonação, ou seja, sem que ocorra alteração do número de elétrons (oxidação/redução) associados à cadeia polimérica (Faez et al., 2000). A protonação consiste na adição de prótons à cadeia polimérica através de um agente protonante, o que provoca o deslocamento de elétrons do sistema π . Deste modo, a imina pode estar parcial ou totalmente protonada, dependendo do pH ao qual o polímero foi exposto, levando assim à formação do polímero na forma protonada (sal). Dentre os vários estados de oxidação da polianilina, geralmente o sal de esmeraldina apresenta o maior valor de condutividade. A desprotonação é reversível através de tratamento com solução aquosa básica (Stejskal et al., 2008; Stejskal et al., 2007; Gospodinova et al., 1998).

A condutividade elétrica da PAni é influenciada por alguns fatores, tais como: massa molar, porcentagem de cristalinidade e separação inter-cadeia, grau de oxidação, arranjo molecular, percentual de dopagem e tipo de agente protonante (Bhadra et al., 2009). Outro fator importante que influencia a condutividade elétrica é o método de síntese do polímero, purificação do polímero e tratamento físico do polímero (Sharma et al., 2006).

Quando a base de esmeraldina é protonada, inicialmente é gerado o bipolaron. Este, através de uma transição (reação redox interna), passa a polarons paramagnéticos, como é ilustrado na Figura 6. Os dois polarons se separam devido a repulsões eletrostáticas, estabilizando-se. O sal de esmeraldina é eletricamente condutor porque os polarons podem mover-se através das ligações π , sendo denominados polarons deslocalizados. Uma vez que os polarons são cargas transportadoras de condutividade elétrica, sua concentração e mobilidade determinam a condutividade elétrica. Estudos sugerem que a protonação da PAni não é homogênea. Na verdade ocorre a formação de domínios completamente protonados, que originam ilhas metálicas embebidas em regiões não protonadas isolantes (Gazotti et al., 1999).

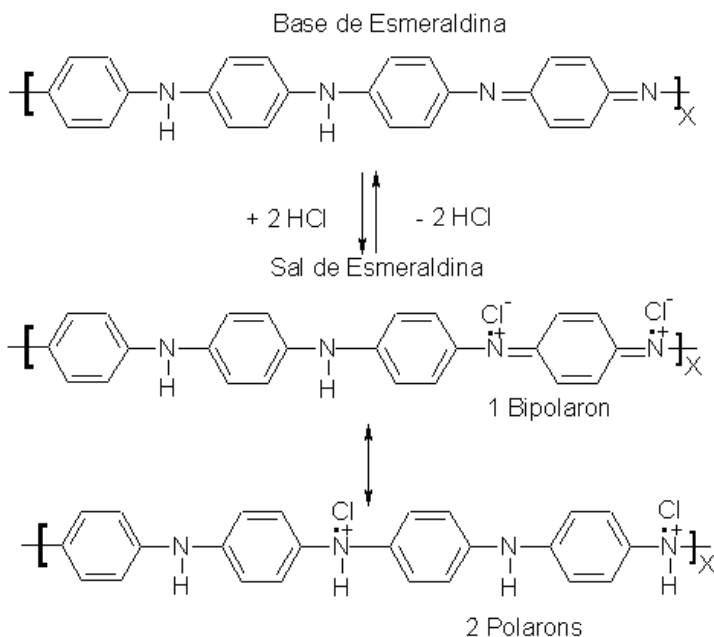


Figura 6: Esquema do mecanismo de protonação da base de esmeraldina (Gazotti et al., 1999).

Poli (3,4 etileno dioxitiofeno) (PEDOT)

Em meados da década de 80, pesquisadores da Bayern AG (Alemanha) desenvolveram um novo derivado de politiofeno com importantes características. O polímero sintetizado foi o Poli (3,4 etileno dioxitiofeno) (PEDOT), cuja estrutura química é mostrada na Figura 7.

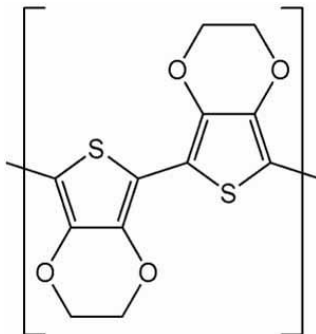
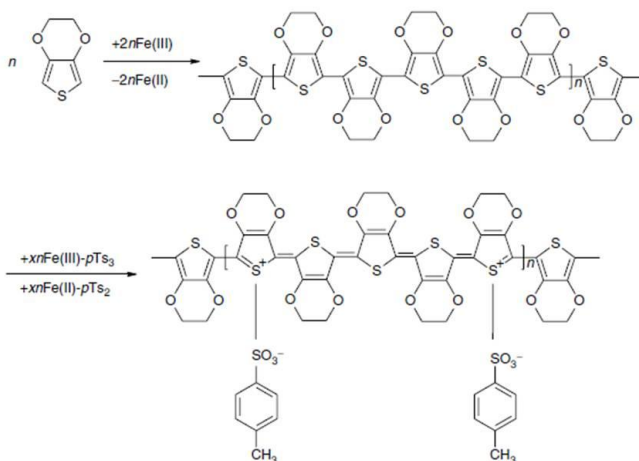


Figura 7: Estrutura química da unidade de repetição do PEDOT.

O monômero de EDOT e seus derivados podem ser polimerizados com vários agentes oxidantes, como cloreto férrico (FeCl_3) ou ferro III p-toluenosulfonado ($\text{Fe}(\text{OTs})_3$), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, resultando em um composto azul escuro insolúvel e infusível, podendo atingir condutividade elétrica próxima a 300 S.cm^{-1} (Groenendaal et al., 2000).

A morfologia, cristalinidade, grau de dopagem, massa molar e propriedades elétricas de um filme de PEDOT são afetadas pelo método de síntese. Em geral, quanto maior a massa molar, cristalinidade e grau de dopagem maior será a condutividade do polímero.

Estudos detalhados sobre a reação do EDOT com ferro tosilato (III) realizados na Bayer revelaram que esta síntese apresenta um mecanismo de reação complexo, conforme ilustrado na Figura 8.



Nível de dopagem: $x \sim 0.3$

Estequiometria da reação: 1 mol EDOT: 2,3 mol Fe III p-toluenosulfonado (pTs)

Solvente: etanol, n-butanol, etc.

Figura 8: Mecanismo de reação do EDOT com Fe III p-toluenosulfonado (Skotheim and Reynolds 2007).

A reação pode ser separada em duas etapas principais: (1) polimerização oxidativa do monômero para a formação do politiofeno neutro e (2) dopagem oxidativa do polímero neutro para a formação de um policação condutor. Na primeira etapa, o EDOT oxida-se, formando-se um cátion radical que reage com outra molécula de monômero até a formação de uma cadeia polimérica no estado isolante. A segunda etapa envolve a formação do estado polaron paramagnético (Figura 8) que é estabilizado por um balanço de carga, o contra íon do p-toluenosulfonado.

Sabe-se que a acidificação aumenta significativamente a taxa de reação, mas os efeitos detalhados de prótons sobre a taxa de reação e mecanismo ainda não foram totalmente estudados (Skotheim and Reynolds 2007). O PEDOT quando sintetizado apenas com agente oxidante apresenta um caráter insolúvel e infusível, como mencionado anteriormente. Uma solução encontrada para contornar esta limitação é utilizar na polimerização do monômero um eletrólito solúvel em água como, por exemplo, o poli(estireno sulfonato) (PSS), que atua como agente dopante e balanceador de carga.

O poli(3,4 etileno dioxitiofeno) dopado com poliestireno sulfonado (PEDOT/PSS) têm recebido grande atenção nos últimos anos

devido às suas propriedades únicas, as quais superam certas dificuldades encontradas em outros polímeros condutores, por apresentar estabilidade química em condições ambientais, facilidade de polimerização, alta condutividade elétrica (10 S.cm^{-1}) e facilidade de processamento.

Estudos vêm sendo direcionados para utilizar o PEDOT/PSS em diversas áreas como, células fotovoltaicas (Lee et al., 2010), revestimento anti-estáticos (Wu et al., 2011), dispositivos eletrocrômicos (Basiricò et al., 2011) diodos emissores de luz (Lee et al., 2011), sensores (Choi et al., 2010), engenharia de tecidos biomateriais (Luo et al., 2011) e microcircuitos orgânicos (Friedel et al., 2011).

CELULOSE BACTERIANA

A celulose é o componente mais importante da parede celular de plantas; é um polissacarídeo formado por cadeias lineares não ramificadas de moléculas de β -D-glicose, unidas por ligação do tipo $\beta(1\rightarrow4)$ glicosídicas (Ray et al., 2008). Sua estrutura é altamente cristalina (tipicamente maior que 50%), devido ao elevado número de ligações de hidrogênio dos grupos hidroxila presentes na cadeia de celulose conforme, mostrado na Figura 9.

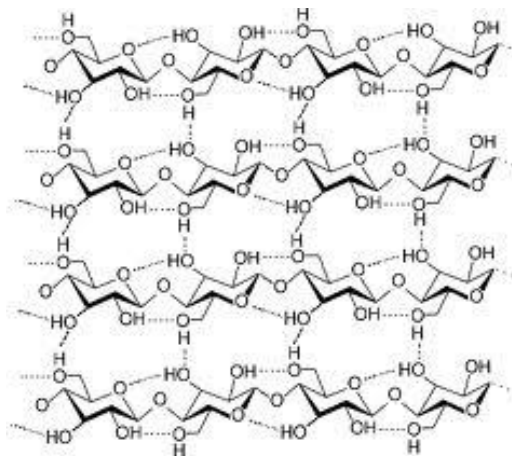


Figura 9: Estrutura química da cadeia $\beta(1\rightarrow4)$ -glicana (celulose), mostrando as ligações de hidrogênio intra e inter cadeias de celulose. Adaptado de www.sameerrahatekar.org/Cellulose_Silk_IL.html, acessado em 25/09/2008.

Em 1886 Adrian Brown relatou a produção de celulose através da bactéria *Acetobacter xylinum*, e observou que as células de *Acetobacter* em descanso produziam celulose na presença de oxigênio e glucose. Muhlethaler e colaboradores observaram que a celulose produzida por bactéria apresentava uma morfologia fibrilar, estruturada em uma rede de nanofibras entrelaçadas (Brown et al., 1996,).

A bactéria utilizada neste trabalho foi a *Gluconacetobacter hansenii*, Gram-negativa, estritamente aeróbica, conhecida por produzir celulose na forma de uma película na interface líquido-ar do meio de cultivo, em cultura estática (Brown et al., 1996; Rambo et al., 2008). A formação de celulose produzida em laboratório através de culturas de bactérias é uma maneira interessante e atraente para obter uma celulose 100% pura. Ao selecionar os substratos, condições de cultivo, aditivos e finalmente, a cepa da bactéria, é possível controlar a massa molar, a sua distribuição em massa, e a estrutura supra-molecular (Klemm et al., 2005).

Ambas as celuloses, bacteriana e vegetal apresentam a mesma fórmula molecular, sendo constituídas de β (1 \rightarrow 4)-D-glicose ligados covalentemente. Entretanto, suas características físicas e químicas são bastante diferentes (Gama et al., 2010). A celulose bacteriana (CB) pode ser obtida em maior grau de pureza, livre de lignina, pectina, hemicelulose e outros compostos biogênicos, normalmente encontrados na celulose vegetal (Keshk et al., 2006, Singhal et al., 2009). A CB apresenta maior resistência à tração, maior capacidade de retenção de água e suas fibras são aproximadamente 100 vezes mais finas do que a celulose das plantas, tornando-se um material altamente poroso e mais cristalino (Singhal et al., 2009).

Existem alguns aspectos relevantes que afetam a produção da celulose bacteriana que são: i) fonte de carbono e nitrogênio (principalmente a glicose), ii) interface ar/líquido do meio de cultura, iii) pH e temperatura, e iv) condições fluidodinâmicas (cultura estática, ou sob agitação) (Rambo et al., 2011).

A celulose bacteriana apresenta aplicações em diversas áreas. Na indústria alimentícia, a CB é utilizada na produção de nata de coco, sorvetes de baixas calorias, aperitivos, doces, espessante e soro para redução do colesterol (Brown Jr. 1998a). Na indústria de cosméticos, a CB é utilizada como hidratante e adstringente. Em empresas de aparelhos eletroacústicos ela é utilizada como membrana para aparelhos de áudio de alta qualidade. A CB é utilizada ainda como membrana para célula a combustível (hidrogênio), aditivo para papel de alta qualidade, papel eletrônico (e-paper), membrana de ultra-filtração (purificação da

água) e membrana para recuperação de óleo e mineral (Brown Jr. 1998a).

Nos últimos anos a CB tem despertado grande interesse como biomaterial para uma variedade de aplicações biomédicas, incluindo substituto temporário da pele para recuperação de ferimentos e queimaduras, sistema para liberação de fármacos, produção de vasos sanguíneos, recuperação de nervos, recuperação da gengiva, recuperação da dura-máter, arcabouços (*scaffold*) para engenharia de tecidos moles; revestimento de stents e material de regeneração óssea (Fontana et al., 1990; Mello et al., 2001; Svensson et al., 2005; Czaja et al., 2006; Czaja et al., 2007; Mello et al., 1997; Ereno, 2004; Rambo et al., 2011).

POLÍMEROS CONDUTORES INCORPORADOS À CELULOSE BACTERIANA

Conforme comentado anteriormente, os polímeros intrinsecamente condutores, como PPy, PANi, PEDOT entre outros vêm atraindo a atenção de inúmeros grupos de pesquisa devido ao grande potencial em aplicações tecnológicas. Entretanto, estes materiais apresentam limitações no processamento e propriedades mecânicas. Para compensar estas limitações, os polímeros condutores são incorporados a materiais isolantes.

A deposição do polímero condutor em uma matriz flexível, como a celulose bacteriana, pode resultar em um material com a processabilidade, propriedades mecânicas e biocompatibilidade da matriz isolante associada às propriedades óptica, magnéticas e elétricas do polímero condutor.

Poucos trabalhos são reportados relacionadas à preparação e caracterização de misturas físicas entre polímeros intrinsecamente condutores, como o PPy e PANi, e celulose bacteriana. Muller e colaboradores (Muller et al., 2011) incorporou o polipirrol na presença da celulose bacteriana hidratada por polimerização química oxidativa, usando como agente oxidante cloreto férrico (FeCl_3). Os resultados deste estudo serão descritos detalhadamente no Capítulo 1 desta tese.

Marins e colaboradores (Marins et al., 2011) produziram membranas condutoras de celulose bacteriana (BC) e polianilina dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico (PANi.DBSA) por meio de polimerização oxidativa química *in situ* da anilina na presença de CB hidratada. A polimerização foi realizada com persulfato de amônio, como agente oxidante, e diferentes quantidades de DBSA. O experimento mostrou que o maior valor de condutividade elétrica alcançado foi na ordem de

$10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ com uma razão molar de DBSA/anilina de 1,5. Segundo os autores, esta condição proporcionou uma melhor penetração das cadeias PANi.DBSA entre as nanofibras de CB. O aumento da quantidade de DBSA resultou na diminuição da condutividade elétrica das misturas de CB/PAni.DBSA obtidas.

Weili Hu e colaboradores (Hu et al., 2011) sintetizaram a polianilina na presença da celulose bacteriana, formando nanocompósitos condutores (PAni/CB) a partir da polimerização química oxidativa *in situ*, usando como oxidante persulfato de amônio. Os autores observaram que as nanopartículas de PAni depositadas sobre a superfície da celulose formam uma nanocamada contínua ao longo das nanofibras de celulose, aumentando a estabilidade térmica do nanocompósito. Os resultados indicaram que a CB é ativada por ácidos e as bandas de hidrogênio intermoleculares são quebradas, facilitando assim o revestimento das nanofibras de celulose pela PAni. A condutividade elétrica dos nanocompósitos alcançou um valor de $5,0 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$, módulo de elasticidade de 5,6 GPa e resistência à tração de 95,7 MPa. Além disso, a condutividade elétrica da membrana é sensível à pressão.

O grupo de pesquisa de Byoung-Ho Lee (Lee et al., 2012) produziu nanocompósitos poliméricos de celulose bacteriana e PAni a partir da polimerização química oxidativa da anilina. O persulfato de amônio (APS) foi usado como agente oxidante; e os ácidos clorídrico (HCl) e p-toluenosulfônico (p-TSA) como agentes protonantes. Os resultados mostraram que a celulose bacteriana foi totalmente revestida pela polianilina, formando uma membrana com as propriedades inerentes de ambos os componentes.

O agente oxidante e ácido protônico funcionalizado exerceram efeito significativo na condutividade elétrica e estabilidade térmica dos nanocompósitos. A condutividade elétrica e o grau de protonação dos nanocompósitos de CB/PAni.p-TSA foi maior do que as amostras de CB/PAni.HCl, indicando que o p-TSA induz um aumento no grau de protonação da PAni.

Capítulo 1

Incorporação de Polipirrol em nanofibras de celulose bacteriana.

1.0 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, as pesquisas a respeito da incorporação de polipirrol em suportes constituídos por uma rede de nanofibras poliméricas estão sendo direcionados, sobretudo na área biomédica, para aplicações em crescimento e regeneração de tecidos, liberação controlada de drogas, sensores biomecânicos e biológicos. Em muitos casos usa-se o PPy como polímero condutor, pois este apresenta boa biocompatibilidade e habilidade para modificar atividade das células por estímulo elétrico. Vários estudos mostram que este tipo de suporte tem a capacidade de sustentar e modelar o crescimento celular de vários tipos de células, como células endoteliais, células nervosas, células ósseas, fibroblastos, etc.

Geralmente, os suportes com PPy empregados em aplicações na engenharia de tecidos são obtidos a partir do método da polimerização por oxidação química do pirrol, na presença de uma matriz polimérica constituída por uma rede de nanofibras. As condições de reação utilizadas na polimerização química oxidativa do pirrol na presença de fibras influenciam diretamente as propriedades finais do material obtido.

Por não existirem relatos na literatura relacionados ao recobrimento de nanofibras de celulose bacteriana, na seção 1.1 deste Capítulo foi primeiramente investigado o tempo e concentração de pirrol utilizado para a obtenção dos compósitos poliméricos a partir da polimerização *in situ* usando cloreto férrico hexahidratado como agente oxidante, de modo a controlar a resistividade elétrica, concentração de polímero condutor incorporado e avaliar a interação dos componentes nos compósitos. Depois de estabelecidas as condições mais adequadas para a obtenção de compósitos com baixa resistividade, foi utilizado outra estratégia para a obtenção de compósitos de CB/PPy. Realizou-se um estudo relacionado ao efeito do tipo de agente oxidante empregado na reação de polimerização na estrutura e propriedades dos compósitos obtidos, conforme discutido na Seção 1.2. A seção 1.3 reporta o desempenho de suportes de CB/PPy para regeneração e crescimento de células a partir de ensaios de cultura tridimensional de diferentes linhagens de células.

Seção 1.1

ESTUDO DO TEMPO E CONCENTRAÇÃO DE MONÔMERO NA ESTRUTURA E RESISTIVIDADE ELÉTRICA DE COMPÓSITOS DE CB/PPy OBTIDOS A PARTIR DA POLIMERIZAÇÃO IN SITU DO PIRROL COM CLORETO DE FERRO III

1.1.1 Materiais e Métodos

O Pirrol (Merk, grau analítico) foi destilado sob vácuo e armazenado na geladeira. O agente oxidante, cloreto férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Vetec) foi utilizado como recebido. A celulose bacteriana foi sintetizada através do método descrito em (Rambo et al., 2008), utilizando a bactéria *Gluconacetobacter hansenii*, linhagem ATC 558232. As membranas de CB foram cultivadas durante 3 dias sob condições estáticas em placas de poços com 10 mm de diâmetro.

1.1.2 Procedimento Experimental

A incorporação do polipirrol foi realizada em amostras de membranas de celulose bacteriana (CB) no estado hidratado. Foram utilizadas quatro amostras para cada experimento, as quais foram imersas numa solução contendo água e monômero pirrol (Py) com diferentes concentrações ($0,01 - 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$) sob agitação mecânica à temperatura ambiente. Em todos os experimentos, a razão molar de cloreto férrico hexahidratado e pirrol ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) utilizada na polimerização química do pirrol na presença de membrana de CB foi mantida constante e igual a 2:1. Realizaram-se também sínteses em diferentes tempos de reação, 15, 30, 90, 150 e 240 minutos, avaliando o aumento de massa e a resistividade elétrica. Após dez minutos, adicionou-se lentamente uma solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Depois de quatro horas de reação, um precipitado preto foi depositado sobre a CB. As amostras foram lavadas com água à temperatura ambiente durante 15 minutos, para a remoção do excesso de polímero e resíduos, e posteriormente secado ao ar. O esquema de reação de polimerização do pirrol na CB está ilustrado na Figura 1.1.1.

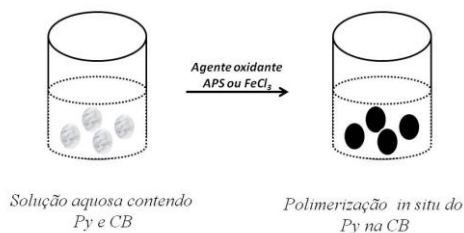


Figura 1.1.1: Preparação das membranas de celulose bacteriana e polipirrol.

1.1.3 Caracterização

Ensaio de gravimetria foram realizados com o intuito de medir a incorporação do PPy na CB. A quantidade de PPy depositada sobre a CB foi calculada a partir da Equação 1, onde a variação de massa de CB antes (W_i) e após a polimerização de pirrol (W_f) em temperatura ambiente e umidade relativa de 65% foi realizada para as reações com diferentes concentrações de Py na presença de CB.

$$W\% = \frac{W_f - W_i}{W_i} \cdot 100 \quad (1)$$

A resistividade das amostras de polipirrol incorporado na celulose bacteriana foi medida através do método padrão 4 pontas, utilizando-se uma fonte de corrente e eletrômetro da Keithley Instruments, modelos 220 e 6517A, respectivamente.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da Shimadzu modelo, IR PRESTIGE-2, com resolução de 4 cm^{-1} na região entre 4000 e 400 cm^{-1} . Foram analisadas amostras de PPy puro, da celulose bacteriana e do compósito CB/PPy. As amostras de PPy foram analisadas na forma de pó prensados com brometo de potássio (KBr). Para a CB e blendas foi utilizado o acessório de reflexão total atenuada (ATR).

A difração de raios X das amostras foi realizada em um difratômetro de raios X, modelo Philips X Pert, utilizando radiação CuK, potência de 40 kV e 30 mA. As condições de ensaio foram: passo de $0,05^\circ$, tempo de passo de 1s e intervalo de medida em 2θ , de 10 a 70° . O grau de cristalinidade (XC) das membranas porosas de celulose, foi estimado a partir do difratograma através da razão entre as áreas sob os picos cristalinos (110) e (200) e a área total, de acordo com o método descrito por Watanabe e colaboradores (Watanabe et al., 1998).

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura por emissão de campo (field emission gun scanning electron microscopy) (MEV-FEG) foram obtidos no microscópio eletrônico de varredura de alta resolução, JEOL JSM-670F. Os compósitos de CB/PPy foram depositadas em porta amostras de alumínio e recobertas com ouro.

1.1.4 Resultados e Discussão

A polimerização do Py resultou na mudança de cor das membranas de celulose bacteriana, variando de cinza a preto, dependendo da concentração de monômero usada na reação. A Figura 1.1.2 mostra o aumento percentual de massa de PPy e a resistividade elétrica em função da concentração de pirrol. Como esperado, a quantidade de PPy incorporada nas nanofibras de CB, aumentou com o aumento da concentração de monômero. O aumento de massa de PPy, segue um comportamento linear com a concentração de pirrol (linha sólida é um ajuste linear), onde observa-se um aumento de massa máximo de 406 % na concentração de pirrol de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.

Os valores obtidos são superiores aos encontrados na literatura, como por exemplo, em tecidos de seda revestidos com PPy (Cucchi et al., 2009) e celulose têxtil (Dall'Acqua et al., 2004; Dall'Acqua et al., 2006), devido à maior área superficial das nanofibras de CB. A resistividade elétrica diminuiu exponencialmente com o aumento do teor de monômero, atingindo um patamar na concentração de Py em $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$.

Este comportamento é atribuído à formação de uma camada condutora contínua de PPy, revestindo a superfície das nanofibras de CB. Os compósitos de CB/PPy obtidos com concentração de pirrol que variam de 0,03 a $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ exibem resistividade elétrica semelhante ao polímero condutor puro PPy ($0,33 \Omega.\text{cm}$).

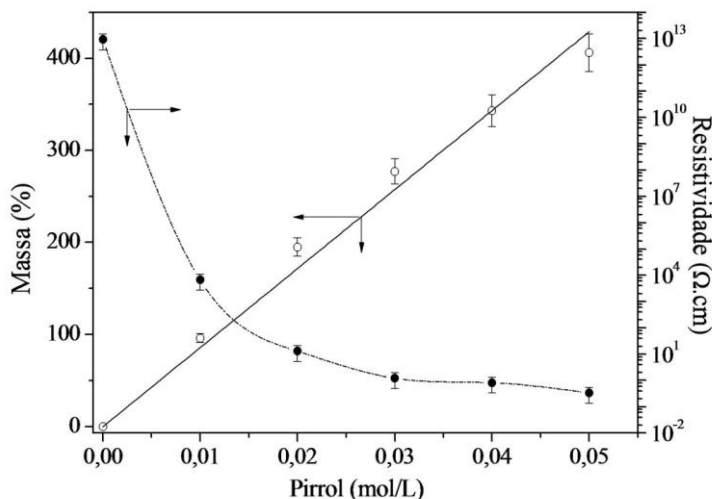


Figura 1.1.2: Percentual de massa e resistividade elétrica em função da concentração de pirrol.

Baseado nestes resultados, a concentração de $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$ de pirrol foi fixada e foi investigado o efeito do tempo de reação em função da massa de polipirrol incorporado à CB, e da resistividade elétrica dos compósitos, conforme ilustrado na Figura 1.1.3.

A resistividade elétrica apresenta uma redução inicial significativa em função do tempo, atingindo um patamar após 90 minutos de reação, enquanto o aumento de massa chegou a um valor constante após aproximadamente 150 minutos de reação. Sob essas condições, o menor tempo de reação para obter compósitos de CB/PPy com resistividade elétrica próxima ao PPy puro foi de aproximadamente 90 minutos.

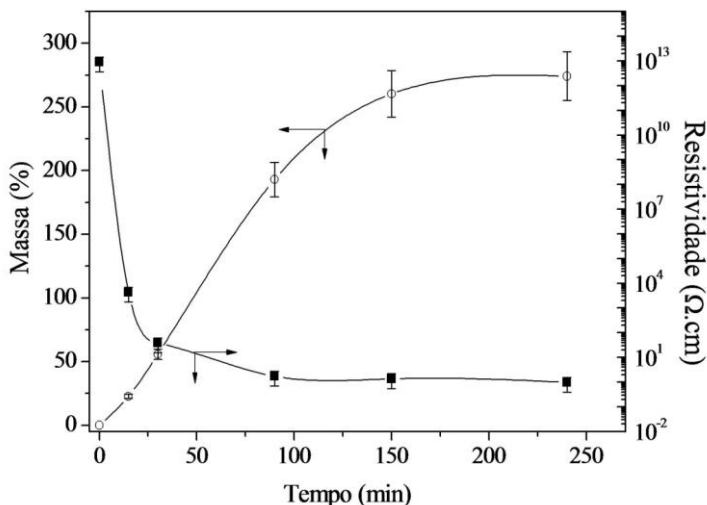


Figura 1.1.3: Aumento do percentual de massa e diminuição da resistividade elétrica em função do tempo de reação.

A espectroscopia de infravermelho com transformada (FTIR) em combinação com refletância total atenuada (ATR), mostrou-se uma ferramenta extremamente útil para a caracterização da superfície de materiais compósitos, constituídos por fibras revestidas com uma camada de polímero condutor externa. Esta técnica também pode ser aplicada, para avaliar as interações na interface entre os componentes.

A Figura 1.1.4a mostra os espectros de FTIR dos componentes puros e dos compósitos CB/PPy preparados em diferentes concentrações de pirrol. Pode-se observar uma banda larga, característica de celulose referente ao grupo O–H, que aparece 3342 cm^{-1} . A banda em 2915 cm^{-1} é atribuída à vibração assimétrica que se estende às ligações de C–H.

Na região entre $1060\text{--}1030 \text{ cm}^{-1}$ observa-se uma larga absorção, que é atribuída à contribuição de vários grupos funcionais, como C–O e C–O–C.

As bandas características do espectro de PPy também são relatados na literatura (Omastová et al., 2003; Omastová et al., 2004). O PPy exibe uma banda de absorção na região de 1536 cm^{-1} , que está relacionada à vibração C–C do anel de pirrol. A banda em 1451 cm^{-1} no espectro de PPy, corresponde à vibração do estiramento do anel de pirrol.

Uma banda larga na região de 1291 cm^{-1} é atribuída à ligação no plano de C–N e ligação de C–H modo de flexão em 1164 e 1036 cm^{-1} . Os espectros dos compósitos CB/PPy produzidos com diferentes concentrações pirrol exibiram bandas de absorção sobrepostas de ambos os componentes, exceto para as ligações de modo de flexão, C–C e C–N do anel de pirrol.

Observou-se que, com o aumento da concentração de pirrol e tempo de reação, ocorre o aumento da intensidade das bandas de vibração dos grupos C–C e C–N do anel de pirrol, acompanhada da redução da intensidade das bandas relacionadas aos grupos de OH da CB. Este fato indica que o teor de PPy na camada de revestimento aumenta com o aumento da concentração de pirrol. As bandas em 1536 e 1449 cm^{-1} para polipirrol puro são deslocadas para região do azul em 1551 (linha pontilhada) e 1463 cm^{-1} para os compósitos obtidos com concentração de $0,02\text{ mol.L}^{-1}$ de pirrol. Estes resultados indicam que as vibrações envolvendo os elétrons π delocalizados da cadeia de polipirrol são afetados pela presença de celulose. O deslocamento dessas bandas pode estar relacionado à interação entre o grupo N–H do anel de pirrol e o grupo funcional, – OH da celulose, como sugerido por Johnston e colaboradores (Johnston et al., 2006). Entretanto, a banda de absorção do grupo – OH nos compósitos é muito fraca, sendo assim, não foi possível confirmar, a partir da análise de FTIR, que os grupos OH da celulose formam ligações de hidrogênio com os grupos (N–H) no anel de pirrol. Por outro lado, com o aumento da quantidade de concentração de pirrol, as bandas de vibração C–C e C–N no anel, deslocam-se para região do vermelho, quando comparadas com as bandas de absorção do polipirrol puro (1536 e 1451 cm^{-1}). Esse comportamento sugere que para altas concentrações de pirrol, as nanofibras de CB, foram completamente revestidas com uma camada de polipirrol externa.

Os espectros de FTIR da celulose bacteriana pura e dos compósitos CB/PPy preparados com $0,03\text{ mol.L}^{-1}$ de Py com tempos de reação de 15 a 240 minutos está mostrado na Figura 1.1.4b. Para o compósito com tempo de reação 15 minutos não foram observadas as bandas características do polímero condutor. As bandas típicas do PPy começam se intensificar a partir dos compósitos obtidos com tempo de polimerização superior a 30 minutos.

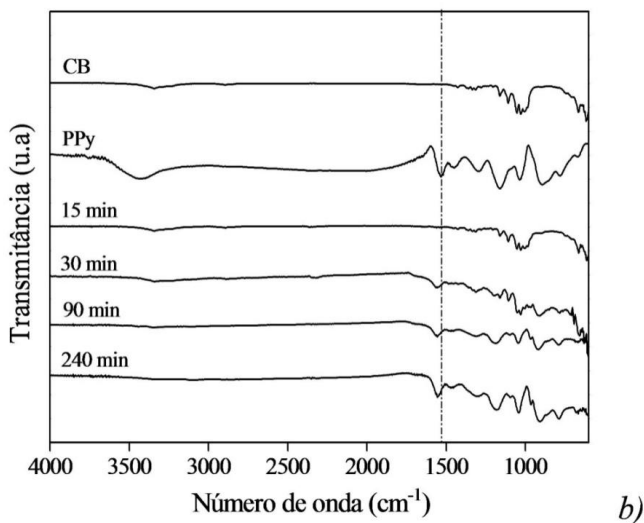
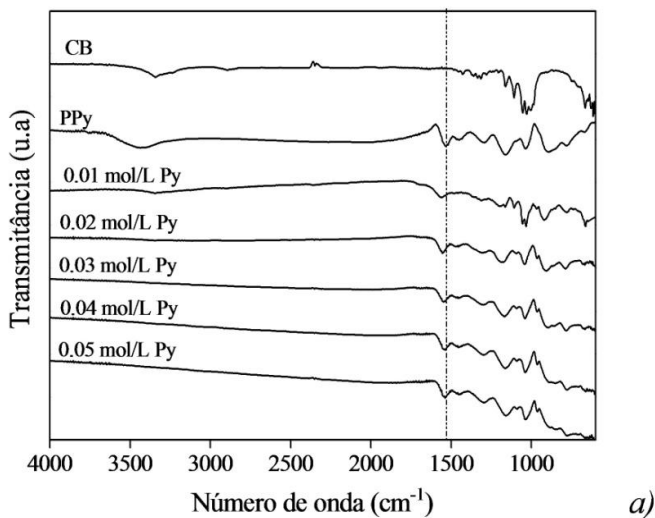


Figura 1.1.4: Espectros de FTIR de celulose bacteriana e PPy puro e compósitos CB/PPy obtida com diferentes: a) concentração de Py com 240 minutos e b) tempo de reação para concentração 0,03 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

A Figura 1.1.5 apresenta o gráfico de difração de raios X dos componentes puros (CB e PPy) e do compósito com concentração de Py de $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$ para 240 minutos de reação. Três picos principais podem ser identificados nos espectros da CB pura e no compósito CB/PPy, atribuídos à difração dos planos $(1\bar{1}0)$, (110) e (200) , típicos de celulose tipo I (Czaja et al., 2006; Watanabe et al., 1988).

O espectro de DRX do PPy apresenta um halo amorfo, indicando que o PPy possui uma estrutura predominantemente amorfa. O grau de cristalinidade estimado foi de $56 \pm 5\%$ para membrana de CB pura e $51 \pm 5\%$ para o compósito. A estrutura cristalina da matriz de celulose, não foi significativamente modificada pela polimerização do Py nas nanofibras de CB formando o compósito CB/PPy.

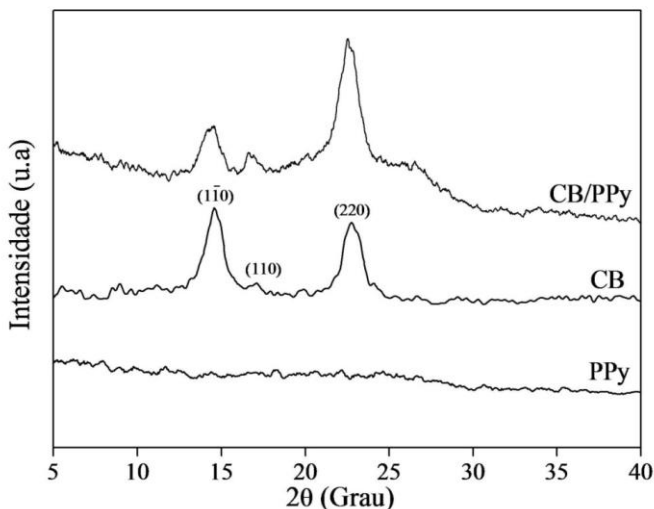


Figura 1.1.5: Espectros de DRX da CB e PPy puro e do compósito CB/PPy 0.03 mol.L^{-1} .

A Figura 1.1.6 apresenta as micrografias (MEV – FEG) da membrana de CB seca e dos compósitos CB/PPy. A membrana de CB (Figura 1.1.6a) é formada por uma estrutura de rede entrelaçadas de nanofibras de celulose com alta razão de aspecto, como descrito por Rambo e colaboradores (Rambo et al., 2008). O compósito CB/PPy apresenta partículas de PPy depositadas sobre as nanofibras de celulose,

conforme ilustrado na Figura 1.1.6.b. Aparentemente, uma camada uniforme de PPy revestiu os compósitos de CB/PPy preparados com 0,02 e 0,03 mol.L⁻¹ de Py (Figuras 1.1.6c e 1.1.6d). O aumento da concentração de Py (0,04 e, 0,05 mol.L⁻¹) induz o aumento da concentração de partículas de PPy, formando-se aglomerados de PPy depositados sobre a superfície das nanofibras de CB (Figuras 1.1.6e e 1.1.6f).

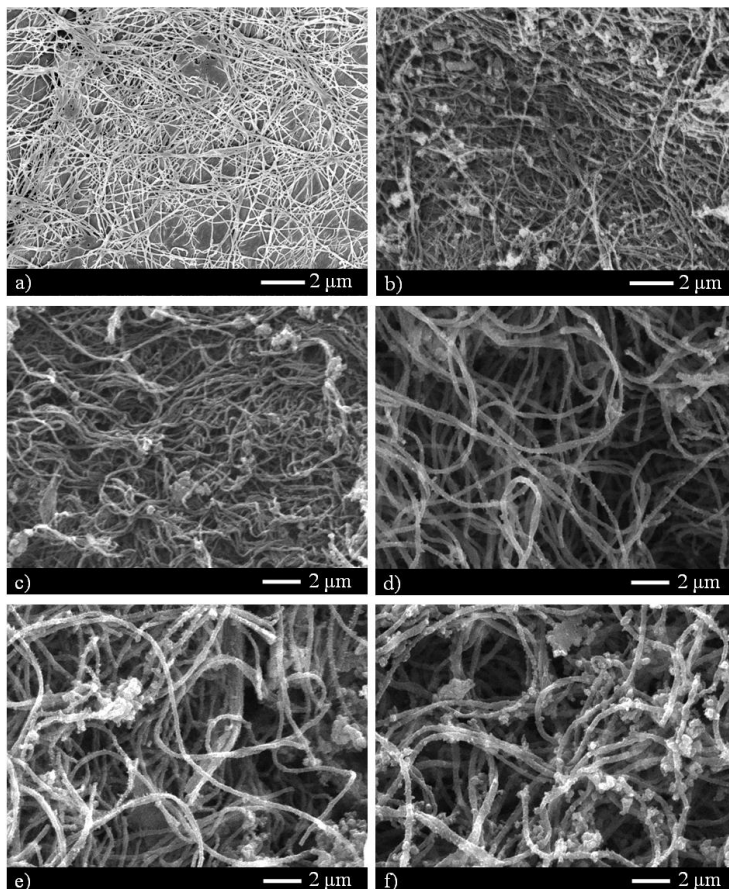


Figura 1.1.6: Micrografias de MEV-FEG: a) da CB pura e dos compósitos após 240 minutos de reação, com diferentes concentrações Py: b) 0,01 mol.L⁻¹, c) 0,02 mol.L⁻¹, d) 0,03 mol.L⁻¹ e) 0,04 mol.L⁻¹ e f) 0,05 mol.L⁻¹.

Uma análise morfológica mais detalhada dos compósitos CB/PPy, preparados com diferentes concentrações de pirrol após 240 minutos de reação, é mostrada em maiores ampliações nas micrografias de MEV – FEG da Figura 1.1.7. As imagens mostram a presença de aglomerados de PPy, com nanopartículas de tamanho médio de 35 nm, que formam uma camada condutora, revestindo uniformemente a superfície das nanofibras de CB. O revestimento do polímero condutor ocorre ao longo das nanofibras formando um caminho condutor, que é responsável pelos baixos valores de resistividade elétrica. Os compósitos CB/PPy apresentam um diâmetro médio próximo a 220 nm, sendo este valor quatro vezes maior do que os diâmetros das nanofibras de celulose puras (próximo a 50 nm).

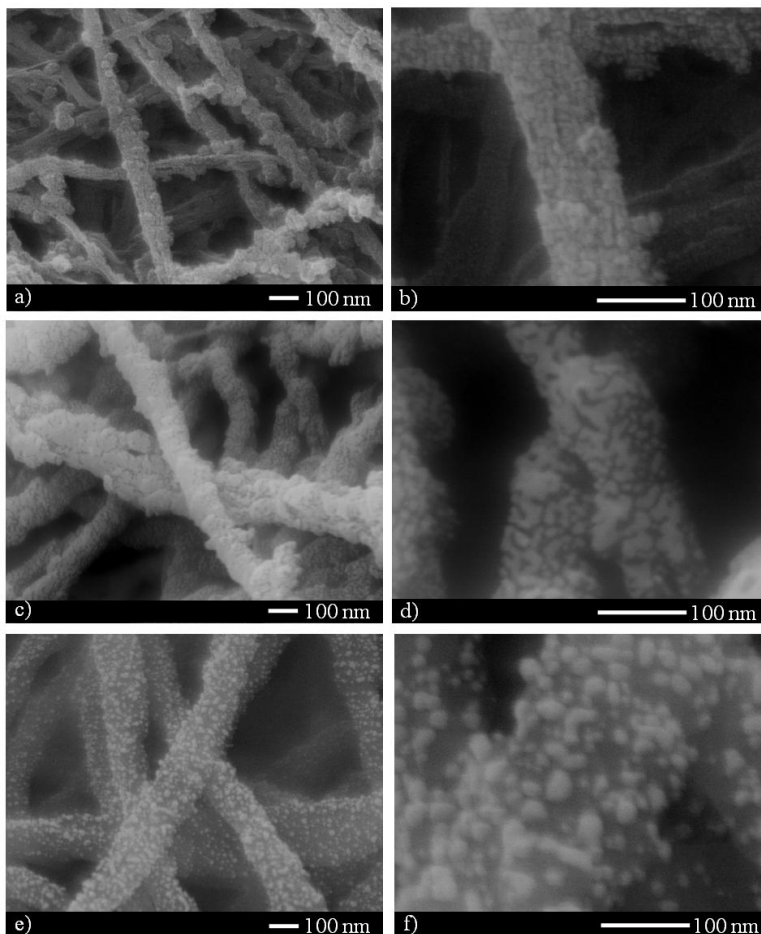


Figura 1.1.7: Micrografias MEV- FEG dos compósitos de CB/PPy com 240 minutos de reação, com concentração de Py de: a-b) 0.01 mol.L⁻¹, c-d) 0.03 mol.L⁻¹ e e-f) 0.05 mol.L⁻¹.

A Figura 1.1.8 mostra as micrografias de MEV-FEG dos compósitos de CB/PPy obtidos com concentração de Py de 0,03 mol.L⁻¹ após diferentes tempos de reação. Após 15 minutos de reação (Figura 1.1.8a e 1.1.8b), as nanofibras de CB foram parcialmente revestidas. Com o aumento do tempo de reação (maior que 90 minutos), as nanofibras de CB foram revestidas por nanopartículas que se aglomeram, formando uma camada uniforme e homogênea de PPy

(Figuras 1.1.8c e 1.1.8d). Pode-se observar que a concentração inicial de Py determina a espessura da camada de PPy nas nanofibras e o tempo de reação define a microestrutura final e qualidade de revestimento (uniformidade).

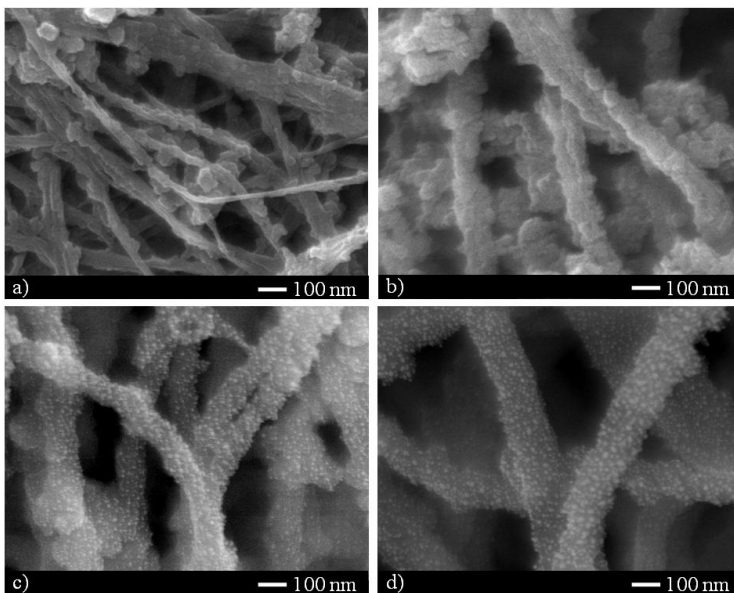


Figura 1.1.8: Micrografias de MEV-FEG dos compósitos de CB/PPy obtidos com 0.03 mol.L^{-1} em diferentes tempos de reação: a) 15 minutos, b) 30 minutos, c) 90 minutos, e d) 150 minutos.

SEÇÃO 1.2

EFEITO DO AGENTE OXIDANTE NA POLIMERIZAÇÃO DO POLIPIRROL EM CELULOSE BACTERIANA

1.2.1 Procedimento Experimental

Para investigar a influência dos agentes oxidantes, cloreto férrico hexahidratado e persulfato de amônio, na polimerização do pirrol na presença de CB, amostras de membranas de celulose bacteriana (CB) no estado hidratado foram imersas numa solução contendo água e o monômero pirrol (Py) com diferentes concentrações (0,01, 0,03 e 0,05 mol/L) sob agitação mecânica à temperatura ambiente e tempo de reação de 4 horas. Utilizaram-se as razões molares de monômero e agente oxidante de 1:2 e 5:1 para cloreto férrico e persulfato de amônio, respectivamente.

1.2.2 Caracterização

Análise termogravimétrica das amostras de PPy, CB e o compósito CB.PPy polimerizadas com diferentes agentes oxidantes foram realizadas em um equipamento TGA50 da Shimadzu, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de nitrogênio.

Os ensaios de tração das amostras no estado seco de CB e dos compósitos BC/PPy com espessuras na faixa de 10-30 µm foram realizadas usando um analisador dinâmico-mecânico (Q-800, TA Científica) equipado com braçadeira para os filmes. A análise foi realizada à temperatura ambiente e velocidade de 3 mm.min⁻¹. A CB e os compósitos foram mantidos sob vácuo antes da análise.

O módulo de elasticidade, tensão de tração e alongamento na ruptura foram determinados a partir das curvas tensão-deformação, considerando, pelo menos, seis análises de cada amostra. O equipamento usado para as análises de espectroscopia de fotoeletrônica por raios X (XPS) foi o modelo ESCA3000 V.G. Microtech do Laboratório de Superfícies e Interfaces (LSI) na Universidade Federal do Paraná (UFPR)/LACTEC. Foi utilizada radiação da linha MgKα (1253,6 eV). As análises de XPS foram realizadas em uma câmara de ultra alto vácuo que opera em aproximadamente 10⁻⁹ mbar. Os resultados foram avaliados no software XPSPEAK41.

Os equipamentos e procedimentos realizados para as medidas de condutividade elétrica, análises de FT-IR e MEV-FEG estão descritos no item 1.1.3 da SEÇÃO 1.1.

1.2.3 Resultados e Discussão

A Figura 1.2.1 ilustra as micrografias de MEV-FEG da CB pura e dos compósitos obtidos a partir da polimerização do pirrol na presença de CB usando o persulfato de amônio (APS), como agente oxidante ou cloreto férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). A Figura 1.2.1a – b, da CB é formada por uma estrutura de rede de nanofibras entrelaçadas de celulose com alta razão de aspecto e diâmetro médio de 50 ± 10 nm. Os compósitos de CB/PPy.APS apresentam uma estrutura caracterizada por nanopartículas de PPy.APS com diâmetro médio de 90 ± 20 nm, que estão distribuídas uniformemente ao longo das fibras, como podem ser visualizadas nas Figuras 1.2.1c – d. Entretanto, para as membranas de CB/PPy. FeCl_3 , observam-se partículas de PPy com diâmetro médio de 35 ± 3 nm que se aglomeram para formar uma camada contínua e uniforme ao longo das nanofibras de CB, revestindo-as completamente (Figura 1.2.1e – f). Para maiores aumentos é possível observar que os compósitos de CB/PPy. FeCl_3 possuem uma microestrutura do tipo *core-shell*, que é constituída por um núcleo (core) de nanofibras de CB e uma camada externa (shell) de aglomerados de pirrol (Figura 1.2.1). Conforme relatado na literatura, soluções aquosas de FeCl_3 formam complexos de Fe (III) aquo-hidroxila e alguns destes (principalmente Fe^{3+} e $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$) são adsorvidos na α -celulose (Baes e Mesmer 1986; Jolivet 2000; Beneventi et al., 2006).

Segundo Beneventi, para concentrações apropriadas de cloreto férrico, os íons de Fe III são adsorvidos nas fibras de celulose e a polimerização do pirrol ocorre preferencialmente na superfície das fibras formando um revestimento contínuo condutor (Beneventi et al., 2006; Johnston et al., 2005; Kelly et al., 2007).

Assim como no caso do FeCl_3 , o persulfato de amônio em solução aquosa dissocia-se, formando ânions como HSO_3^- , SO_4^{2-} , entre outros que podem estar adsorvidos na superfície da celulose. Porém, a diferença de microestrutura observada para os compósitos de CB/PPy.APS e CB/PPy. FeCl_3 sugere que o agente oxidante, persulfato de amônio ou cloreto férrico, utilizado na polimerização *in situ* exerce influência significativa no recobrimento do polipirrol na superfície de CB. Este fato pode estar relacionado com a quantidade de íons adsorvidos na superfície das fibras e/ou a afinidade química entre ambos.

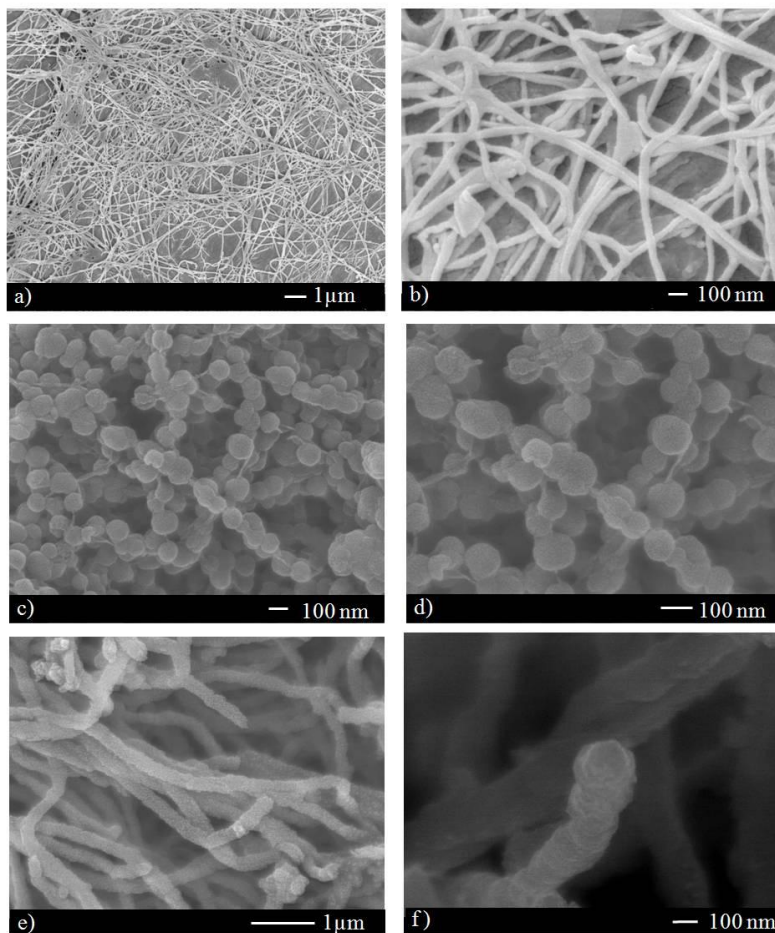


Figura 1.2.1: Micrografia de MEV-FEG; a-b) celulose bacteriana, c-d) CB/PPy·APS e e-f) CB/PPy·FeCl₃ na concentração 0,05 mol/L.

A Figura 1.2.2 apresenta uma fotografia de amostras de CB/PPy·APS e CB/PPy·FeCl₃. No compósito CB/PPy·APS, o polipirrol está depositado na superfície da membrana, enquanto no compósito CB/PPy·FeCl₃, o PPy está incorporado em toda membrana de celulose. Experimentalmente foi observado que a polimerização da CB/PPy·APS ocorre preferencialmente na solução, e após um determinado tempo as nanopartículas de PPy depositam-se na membrana. Este fato pode ser

evidenciado por dois motivos: i) presença de partículas de PPy que se formam na solução e ii) mudança de cor da amostra de CB (coloração preta). No entanto, para os compósitos CB/PPy.FeCl₃ a formação do polímero condutor ocorre preferencialmente na membrana de CB e consequentemente, ocorre maior incorporação de PPy.

Estas observações experimentais sugerem que existe maior afinidade do PPy com a celulose quando é utilizado o cloreto férrico na polimerização *in situ* do Py em comparação ao persulfato de amônio.

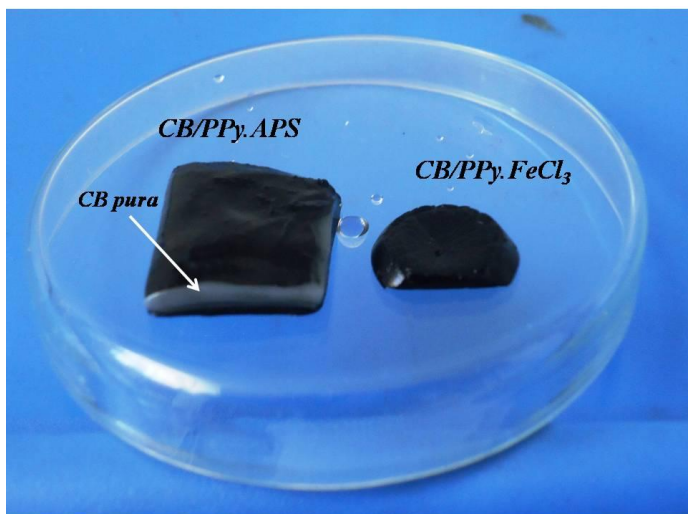


Figura 1.2.2: Membranas de celulose bacteriana polimerizada com polipirrol.

A Figura 1.2.3 apresenta os espectros de FT-IR dos componentes puros e dos compósitos CB/PPy.APS e CB/PPy.FeCl₃, respectivamente. Os espectros de FTIR dos compósitos de CB/PPy (Figura 1.2.3a e b) exibem absorções em regiões similares aos encontrados para a CB e PPy puros, exceto na região em torno de 1540 cm⁻¹, característica do estiramento da ligação C=C do anel de PPy.APS ou PPy. FeCl₃.

Para os compósitos de CB/PPy.APS (Figura 1.2.3a) não foi possível notar deslocamento significativo na região das bandas C-C e C-N próximo a 1550 cm⁻¹ e 1465cm⁻¹, respectivamente, em relação ao PPy.APS. No entanto, as membranas de CB/PPy.FeCl₃ (Figura 1.2.3b)

apresentaram deslocamento das bandas relacionadas às vibrações C–C , C–N do pirrol. Como mencionado na sessão 1.1 o PPy.FeCl₃ possui interação com a celulose, induzindo o deslocamento dos grupos correspondente ao anel de PPy. Este fato não é observado para os compósitos CB/PPy.APS.

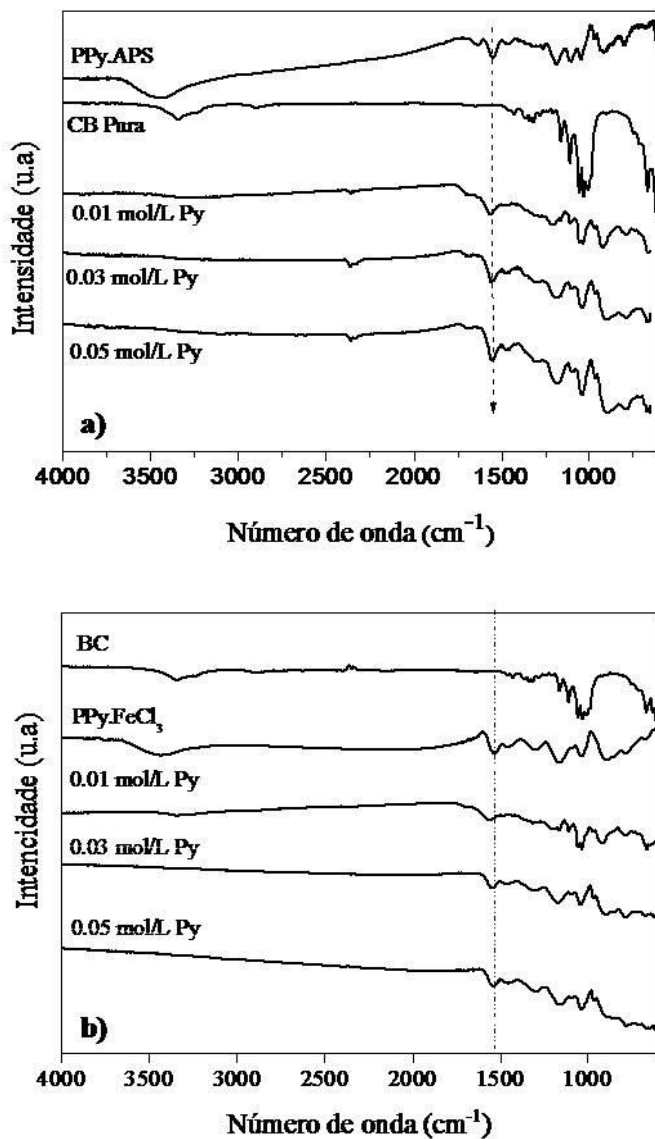


Figura 1.2.3: Espectros de infravermelho com Transformada de Fourier: a) dos compósitos: a) CB/PPy.APS e b) CB/PPy.FeCl₃.

As curvas termogravimétricas e suas primeiras derivadas dos componentes puros (CB, PPy.APS e PPy.FeCl₃) e dos compósitos preparados em diferentes concentrações de pirrol são mostrados na Figura 1.2.4 e Figura 1.2.5. O primeiro estágio de perda de massa até 100 °C, comum as curvas de TG para todas as amostras, corresponde à perda de água. A segunda perda de massa para a celulose, próxima a 285 °C, é atribuída à decomposição da cadeia principal da celulose (Rambo et al., 2008).

Os polímeros PPy.APS e PPy.FeCl₃ apresentam três etapas de degradação. A primeira etapa é atribuída à eliminação de água. Na segunda etapa ocorre a degradação dos contra-íons e finalmente a degradação da cadeia principal do polímero condutor apresentando um resíduo final de 56,7 % e 60,7% em massa, respectivamente (Nyström et al., 2010).

Para o PPy.APS (Figura 1.2.4a) ocorre uma perda de massa a aproximadamente 200 °C, que corresponde à degradação da cadeia polimérica. As curvas TG do compósito BC/PPy.APS preparados em diferentes concentrações apresentam duas principais perdas de massa; uma relacionada à água (próxima a 100 °C) e outra relacionada a degradação dos componentes do compósito, que inicia-se próximo a 265 °C (Figura 1.2.4a). O compósito apresenta maior estabilidade térmica quando comparado com o PPy.APS puro. Entretanto, o início da temperatura de degradação dos compósitos CB/PPy.APS é 20 °C menor para todos os compósitos do que a CB pura. Observa-se também que com o aumento da concentração de Py na polimerização há um aumento de resíduo nos compósitos de CB/PPy.APS de 25,5 a 32,5 %.

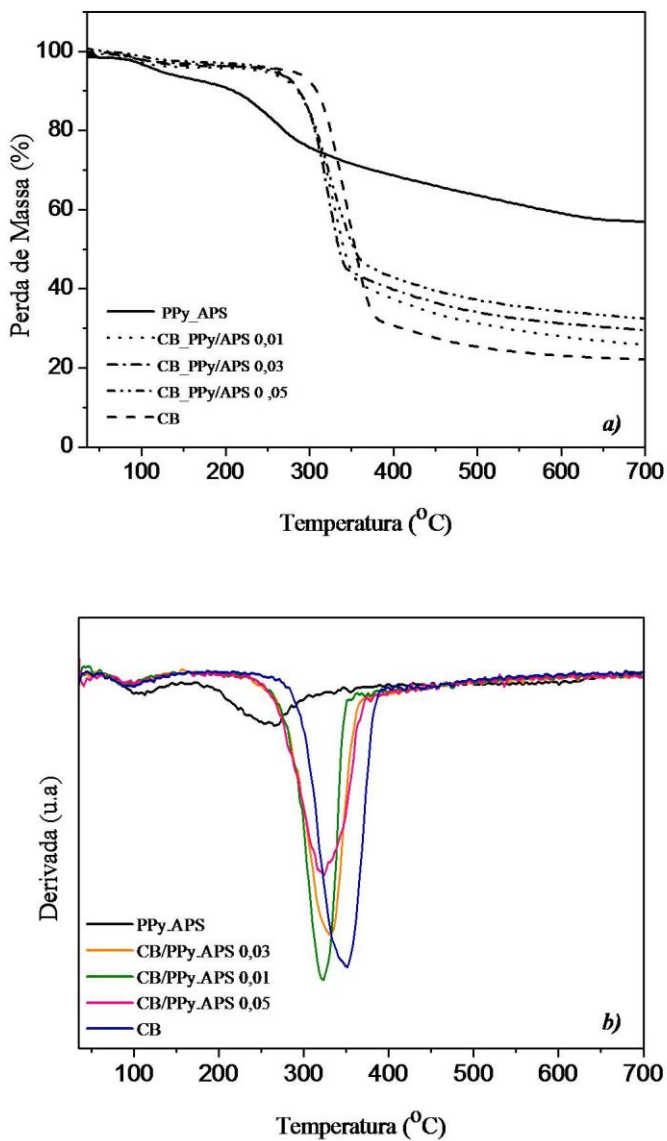


Figura 1.2.4: Espectros de; a) perda de massa e b) derivada, dos componentes puros e compósitos CB/PPy.APS.

A Figura 1.2.5 apresenta os termogramas dos compósitos de CB/PPy.FeCl₃. Observa-se também que ocorrem duas etapas de perdas de massa, a primeira representa a perda de água e a segunda próxima a 230 °C está relacionada à degradação da cadeia polimérica do compósito. O início de temperatura de degradação também é reduzido com a incorporação de PPy.FeCl₃, porém o mesmo não foi significativamente influenciado pela quantidade de PPy depositado nas nanofibras de CB. À medida que aumenta a concentração de Py na reação, observa-se um aumento significativo nos resíduos, chegando próximo ao resíduo do polímero condutor puro.

A redução do início da temperatura de degradação para ambos os compósitos em relação à CB pura pode ser explicado pela quebra de ligação de hidrogênio entre as cadeias da celulose durante a polimerização do pirrol.

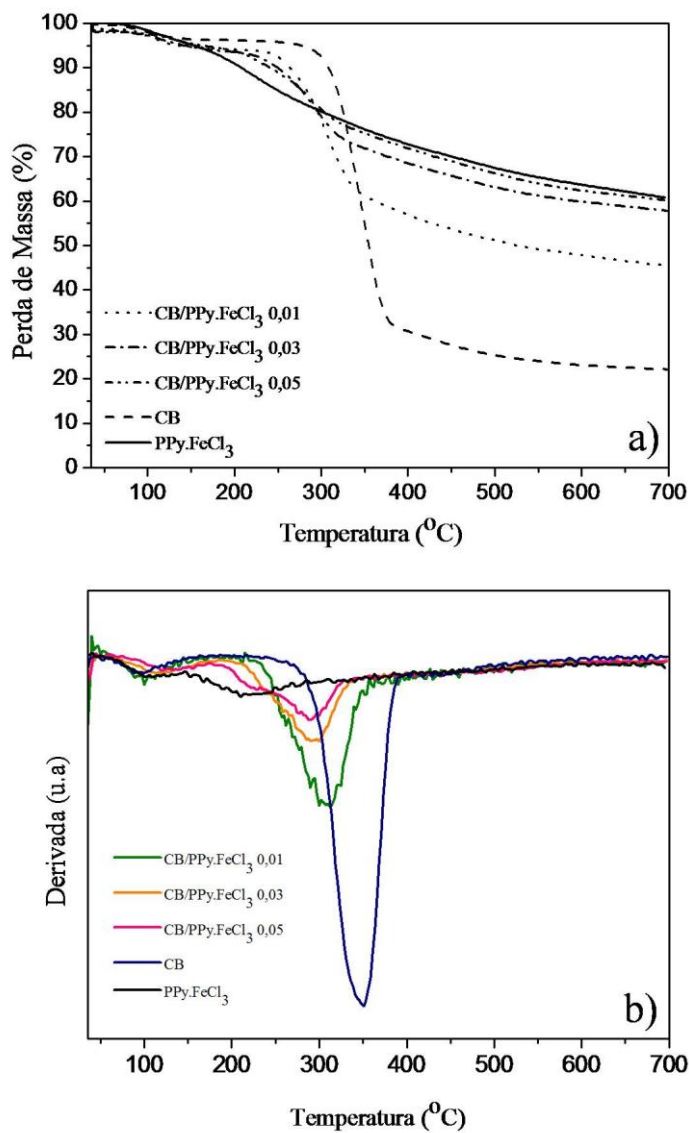


Figura 1.2.5: Espectros de; a) perda de massa e b) derivada, dos componentes puros e compósitos CB/PPy.FeCl₃.

Com base nos resíduos, tanto dos compósitos quanto os componentes puros, foi calculada a massa de PPy.APS e PPy.FeCl₃ depositada nas membranas de CB. Os resíduos obtidos pela análise de TG e os valores calculados de PPy a partir dos componentes puros, como descrito por Marins e colaboradores, são apresentados na Tabela 1.2.1 (Marins et al., 2011).

Conforme esperado, quanto maior a concentração de pirrol usado na polimerização *in situ*, maior o resíduo do polímero condutor. Esse comportamento ocorre nos dois processos de polimerização. Os compósitos de CB/PPy.APS apresentam menor quantidade de PPy depositada nas fibras de celulose bacteriana do que os compósitos de CB/PPy.FeCl₃.

Para a polimerização *in situ* com FeCl₃, observa-se um aumento significativo no resíduo, com um teor de PPy.FeCl₃ próximo a 100%. Esse valor foi calculado a partir da análise de TG, considerando que a quantidade de resíduo gerada por cada componente no compósito segue a regra das misturas. Comparando os valores determinados de CB/PPy.FeCl₃, a partir da análise gravimétrica e TG (Tabela 1.2.1), observa-se uma discrepância entre estas duas técnicas. Esta diferença ocorre, pois este sistema não obedece à regra das misturas, ou seja, o PPy.FeCl₃ pode alterar a taxa e mecanismo de degradação da CB, aumentando o teor de resíduo do compósito. Por outro lado, o compósito de CB/PPy.APS obedece a regra das misturas, uma vez que os valores calculados através das duas técnicas são semelhantes. Esta diferença no resíduo também pode ser explicada, devido a microestrutura da CB/PPy.FeCl₃, uma vez que o PPy.FeCl₃ forma uma camada protetora revestindo-a completamente, enquanto que o compósito CB/PPy.APS é constituído por nanopartículas de PPy.APS que revestem parcialmente as nanofibras, na parte externa da membrana.

Considerando os resultados de análise gravimétrica, nota-se que para a mesma concentração de Py utilizada na reação, o teor de PPy incorporado nos compósitos de CB/PPy.FeCl₃ é maior do que nos de CB/PPy.APS. Os resultados de TG e análise gravimétrica corroboram com os resultados de MEV-FEG e FT-IR, reforçando a hipótese que o PPy.FeCl₃ apresenta maior interação com a CB, do que o PPy.APS.

Tabela 1.2.1: Parâmetros da análise térmica (TG) dos componentes puros e dos compósitos.

Amostras	Teor de Py (mol.L ⁻¹)	Início da temperatura de degradação (°C)	Resíduo (%)	Teor PPy ATG (%)	Teor PPy* AG (%)
CB	--	285	22	--	--
PPy.APS	--	218	56,7	--	--
PPy.FeCl ₃	--	175	60,70	--	--
CB/PPy.APS	0,01	265	25,85	11,09	12,00 ± 2,0
CB/PPy.APS	0,03	265	29,60	21,90	21,30 ± 1,5
CB/PPy.APS	0,05	265	32,50	30,25	33,00 ± 2,5
CB/PPy.FeCl ₃	0,01	240	46,60	64,00	49,00 ± 3,3
CB/PPy.FeCl ₃	0,03	230	57,80	92,50	73,00 ± 2,5
CB/PPy.FeCl ₃	0,05	230	60,17	98,64	80,00 ± 2,0

AG* análise gravimétrica.

A condutividade elétrica dos compósitos em função da concentração de pirrol utilizada na reação com persulfato de amônio e ou cloreto férrico está apresentada na Figura 1.2.6. A condutividade elétrica do PPy.APS ($1,3 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$) é duas ordens de grandeza menor do que o PPy.FeCl₃ ($3,2 \text{ S.cm}^{-1}$), provavelmente devido ao menor grau de dopagem e/ou maior mobilidade do contra íon nas cadeias poliméricas. A CB pura apresenta baixa condutividade elétrica, próxima a $5,0 \times 10^{-13} \text{ S.cm}^{-1}$.

A condutividade elétrica dos compósitos aumenta com o aumento do teor de PPy incorporado na CB. Porém, o compósito de CB/PPy.FeCl₃ apresenta maior valor de condutividade em todas as concentrações do que os compósitos de CB/PPy.APS (Figura 1.2.6).

Este comportamento pode ser explicado devido à maior quantidade de PPy depositado nas nanofibras, ocasionando maior contato entre os aglomerados do polímero condutor, o que facilita o transporte dos polarons ou bipolarons.

Para concentrações de pirrol de 0,05 mol.L⁻¹, nota-se um aumento na condutividade elétrica, atingindo valores próximos aos dos polímeros condutores puros. Os compósitos de CB/PPy.FeCl₃ e CB/PPy.APS apresentaram aumentos de até 12 e 10 ordens de grandeza, respectivamente, em relação à CB pura.

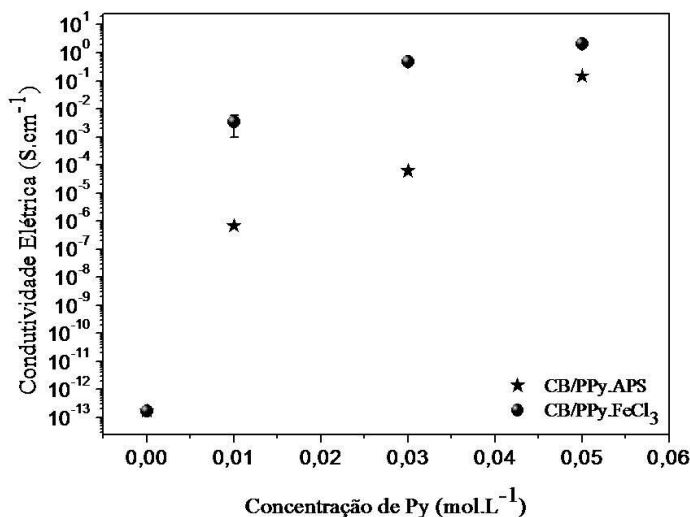


Figura 1.2.6: Condutividade elétrica dos compósitos CB/PPy.APS e CB/PPy.FeCl₃ em função da concentração de Py nas nanofibras de CB.

A Figura 1.2.7 apresenta as curvas de tensão χ deformação dos compósitos CB/PPy.APS e CB/PPy.FeCl₃. A membrana de CB pura apresentou um comportamento típico de um material frágil, *i.e.*, a amostra possui um alongamento na ruptura inferior a 1,3%. Esse comportamento é alterado com a presença do polímero condutor. Pode-se observar que o agente oxidante influencia as propriedades mecânicas dos compósitos (Figura 1.2.7 a e b).

À medida que a concentração do PPy aumenta, ocorre um aumento na deformação e uma diminuição na tensão de ruptura, para os compósitos polymerizados com APS, enquanto que nos compósitos polymerizados com FeCl₃ ocorre uma redução significativa da deformação até a ruptura.

Tipicamente, a resistência à tração e o Módulo de Young da CB pura, são próximos de 60 MPa e 4,8 GPa, respectivamente (Rambo et al., 2008). Para os compósitos de CB/PPy.APS com concentrações de 0,01, 0,03 e 0,05 Mol.L⁻¹, os valores de resistência à tração foram aproximadamente de 52, 28 e 19 MPa, respectivamente, que são 13%, 52,5% e 68,5% inferiores aos valores da CB pura. O Módulo de Young dos compósitos de CB/PPy.APS foram 3,46, 1,27 e 0,4 GPa para as concentrações de Py 0,01, 0,03 e 0,05, respectivamente.

Um comportamento similar, foi observado para os compósitos CB/PPy.FeCl₃ para o Módulo de Young e resistência à tração. Para estes compósitos, nas mesmas concentrações de Py analisadas anteriormente, ocorreu a redução da resistência à tração (24,8 e 3,0 MPa, respectivamente) e Módulo de Young (0,3, 0,2 e 0,08 GPa, respectivamente). Esta diferença de comportamento pode ser explicada devido a maior quantidade de PPy.FeCl₃ incorporada nas nanofibras de CB conforme mostrado na análise de gravimétrica.

Outro fator que pode contribuir para a diferença das propriedades mecânicas é a microestrutura dos compósitos obtidos com diferentes agentes oxidantes.

O compósito obtido com FeCl₃ apresenta tamanho de partícula muito pequeno (35 nm), formando um revestimento contínuo ao longo das nanofibras de CB, e consequentemente, reduzindo as ligações intermoleculares e interfibrilares do grupo OH da celulose, promovendo uma maior deformação nos compósitos. À medida que aumenta a quantidade de PPy.FeCl₃ nas nanofibras esta deformação diminui. No entanto, para a mesma concentração de monômero utilizado na polimerização *in situ*, os compósitos CB/PPy.APS apresentaram maior deformação do que os compósitos obtidos com FeCl₃, visto que os compósitos CB/PPy.APS apresentam quantidades menores de PPy depositadas na superfície das membranas.

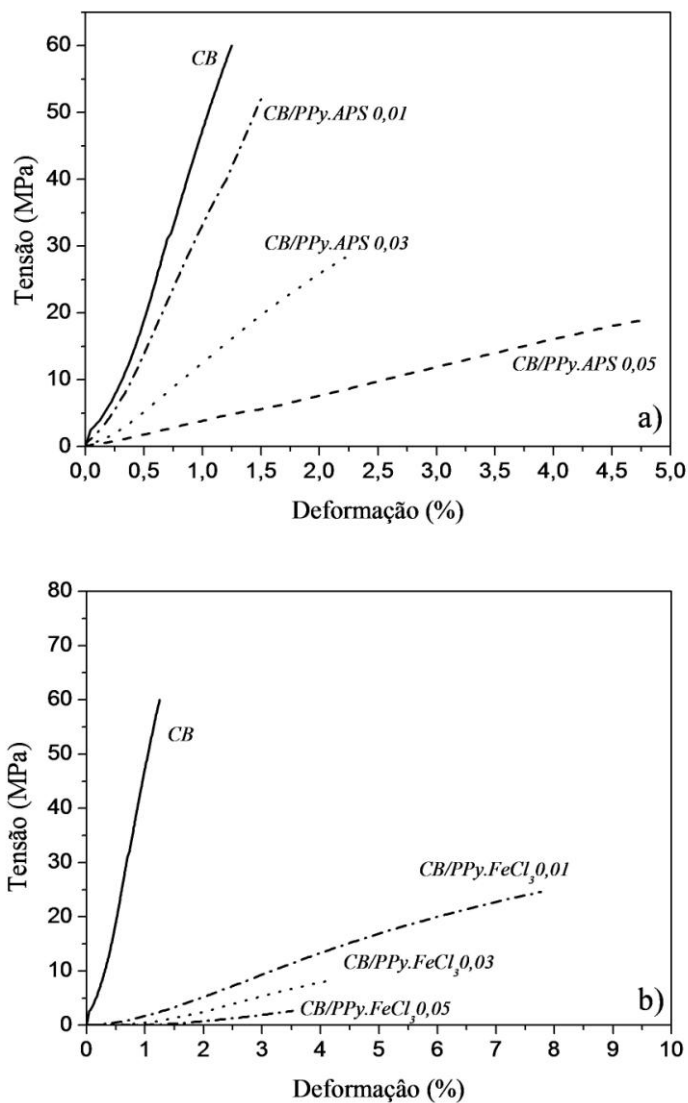


Figura 1.2.7: Curvas de tensão deformação: a) dos compósitos CB/PPy.APS e b) dos compósitos CB/PPy.FeCl₃.

Os ensaios mecânicos dos compósitos no estado hidratado foram realizados para verificar a influência da adição do polímero condutor nas propriedades mecânicas dos hidrogéis de CB. A Figura 1.2.8 apresenta as curvas de tensão em função da deformação para os hidrogéis de celulose bacteriana e compósitos condutores obtidos através da polimerização “*in situ*” com persulfato de amônio ou cloreto férrico. Os hidrogéis de CB/PPy.APS apresentaram maior módulo de elasticidade e tensão na ruptura do que a CB pura, evidenciando que o polímero condutor atua como agente de reforço das nanofibras de CB no estado hidratado. Entretanto, a incorporação de PPy.FeCl₃ tende a fragilizar a matriz de CB, reduzindo a deformação e tensão na ruptura dos compósitos obtidos.

Estes comportamentos podem estar relacionados com a compatibilidade entre o PPy com a CB e a morfologia dos hidrogéis de CB/PPy.APS e CB/PPy.FeCl₃.

No caso dos compósitos de CB/PPy.FeCl₃, o polipirrol recobre completamente as nanofibras, reduzindo a interação intermolecular, interfibrilar e o caráter hidrofílico das mesmas. Por outro lado, na parte interna das membranas de CB/PPy.APS, as nanofibras de celulose estão parcialmente recobertas com polipirrol e algumas ligações de hidrogênio e interfibrilares são preservadas. Desta forma, o caráter hidrofílico dos hidrogéis e as propriedades mecânicas de CB/PPy.APS são maiores do que as de CB/PPy.FeCl₃.

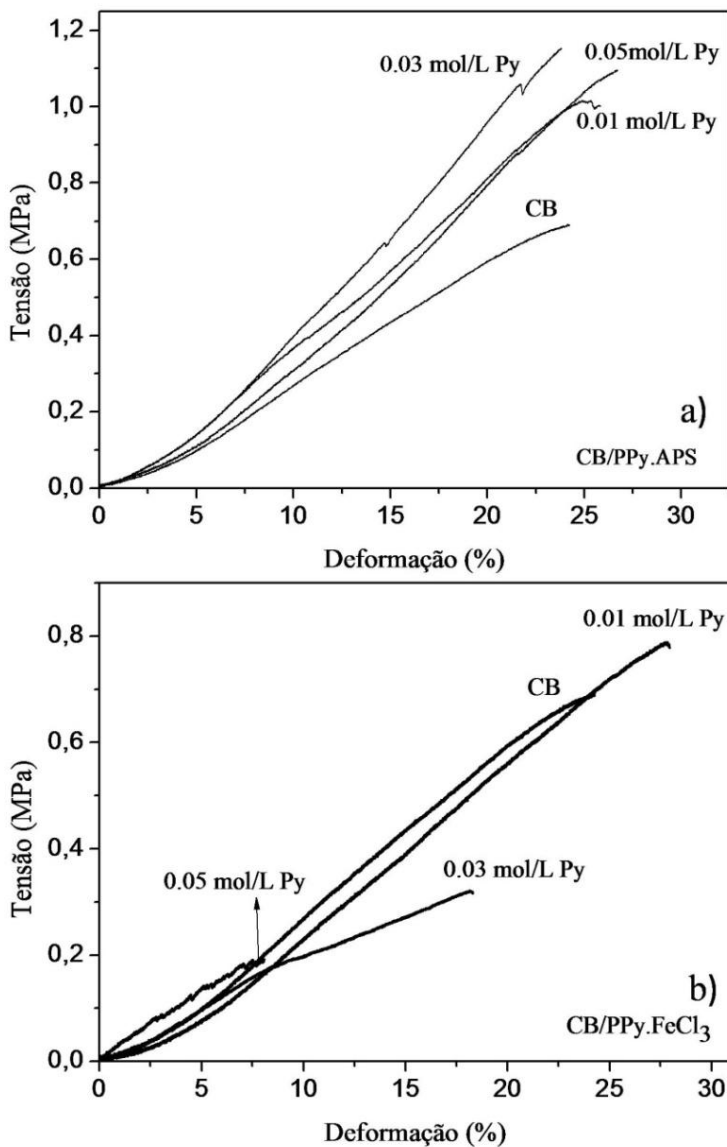


Figura 1.2.8: Curvas de tensão χ deformação dos (a) hidrogéis de CB/PPy.FeCl₃ e CB/PPy.APS com concentrações de pirrol utilizadas na reação de: 0,01 (b), 0,03 (c) e 0,05 (d) mol.L⁻¹.

A Espectrometria Fotoeletrônica de Raios X (XPS) foi utilizada para determinar a composição de cada componente presente na superfície das nanofibras de celulose bacteriana recobertas com PPy. A Tabela 1.2.2 apresenta as composições elementares das superfícies das amostras de CB/PPy.APS, CBPPy.FeCl₃ e dos componentes puros. Como relatado na literatura (Tan et al., 1990), o polipirrol pode atingir um grau de dopagem de 0,25, situação na qual a cada 4 unidades de repetição de pirrol um nitrogênio amina interage com o contra íon gerado na polimerização.

Assumindo-se esta situação teórica, a razão molar entre C/N e S/N ou Cl/N para o polipirrol será de 4,0 e 0,25, respectivamente. As razões entre S/N ou Cl/N para PPy puro obtido tanto com APS como com FeCl₃ está um pouco abaixo do esperado, indicando que o grau de dopagem do PPy obtido neste trabalho é menor do que o relatado na literatura. Entretanto, os compósitos apresentaram razões molares de Cl/N e S/N maiores do que os valores teóricos, sugerindo que o grau de dopagem do PPy presente no compósito é maior do que o PPy puro. Este fato poderá ser confirmado através do espectro de N1s dos compósitos e componentes puros.

Tabela 1.2.2: Composição elementar dos componentes puros e dos compósitos.

Amostras	C (%)	N (%)	O (%)	S (%)	S/N	C/N
CB/PPy.APS	43,00	10,20	43,70	3,10	0,30	4,23
PPy. APS	47,20	12,54	38,03	2,23	0,18	3,75

Amostras	C (%)	N (%)	O (%)	Cl (%)	Cl/N	C/N
CB/PPy.FeCl ₃	54,2	17,3	21,8	6,70	0,39	3.13
PPy. FeCl ₃	64,8	16,2	15,6	3,40	0,21	4,00

A análise de XPS também permite determinar a quantidade de amina (-NH-) e de nitrogênios positivos (N⁺) presentes no PPy. A Figura 1.2.8 apresenta o espectro de N1s dos compósitos BC/PPy.FeCl₃ (Figura 1.2.9) e CB/PPy.APS (Figura 1.2.9) e dos polipirróis puros.

Observa-se que ambos os espectros apresentam picos próximos a 399,5 eV que correspondem ao grupo amina (-NH) e na região de 401,5 eV, correspondente ao nitrogênio protonado do PPy ($C-N^+$). Para o compósito CB/PPy.FeCl₃ observou-se um pico adicional na região de 397,4eV, correspondente ao grupo imina, que pode ser atribuído a defeitos da cadeia polimérica do PPy.FeCl₃. A celulose bacteriana não apresenta picos significativos no espectro N1s, como esperado (Pertile et al., 2010).

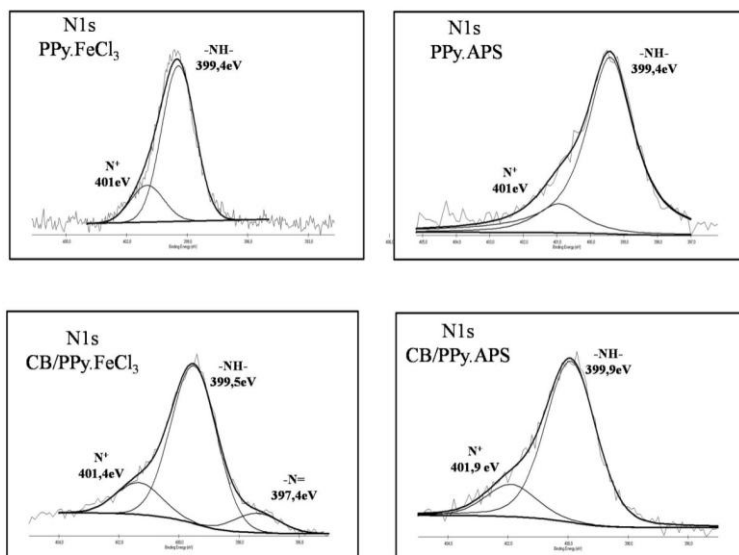


Figura 1.2.9: Espectro de N1s dos componentes puros e dos compósitos.

Através da razão de área dos picos pode ser determinada a porcentagem de cada grupo de nitrogênio e do grau dopagem do polipirrol conforme apresentado na Tabela 1.2.3. Pode-se observar que o grau de protonação dos compósitos e seus respectivos componentes puros está próximo a 0,20. Este resultado indica que a cada 5 unidades de Py, um nitrogênio está protonado pelo contra íon. Apesar dos valores de condutividade elétrica para os PPy puros serem diferentes, o grau de dopagem dos mesmos é praticamente o mesmo. Estudos relatam que a condutividade não depende somente do grau de dopagem, mas também da mobilidade e densidade de estado do contra íon (Joo, et. al., 2000).

A quantidade de resíduo do agente oxidante pode ser calculada através da diferença entre a razão molar de S/N ou Cl/N e da proporção de nitrogênio positivo ($S/N - N^+$), como indicado na Tabela 1.2.3. O PPy puro polimerizado com $FeCl_3$ ou APS não apresenta excesso de enxofre ou cloro, sugerindo que não há resíduo de agente oxidante após a polimerização. Este comportamento não é observado em ambos os compósitos, sendo que existe um excesso de enxofre e cloro que pode estar relacionado com o subproduto da decomposição dos seus respectivos agentes oxidantes.

Tabela 1.2.3: Grau de protonação dos componentes puros e dos compósitos.

Amostra	Razão Molar	Razão Molar	Proporção de			$S/N - N^+$	Grau de Dopagem (%)
	S/N	C/N	=N-	-NH-	N^+		
CB/PPy.APS	0,30	4,23	0	0,83	0,17	0,13	17
PPy.APS	0,18	3,75	0	0,82	0,18	0	18
	Cl/N	C/N	=N-	-NH-	N^+	$Cl/N - N^+$	
CB/PPy. $FeCl_3$	0,39	3.13	0,09	0,74	0,16	0,23	16
PPy. $FeCl_3$	0,21	4,00	0	0,80	0,20	~0	20

A análise de XPS realizada neste trabalho reforça a sugestão de que ocorre interação química, através da ligação de hidrogênio entre os pares de nitrogênio do revestimento (polímero condutor) com os grupos OH da CB (Figura 1.2.10). Este comportamento é evidenciado a partir da comparação entre os espectros de XPS de oxigênio da CB pura (Figura 1.2.10a) e compósitos de CB/PPy.APS (Figura 1.2.10b), CB/PPy. $FeCl_3$ (Figura 1.2.10.c).

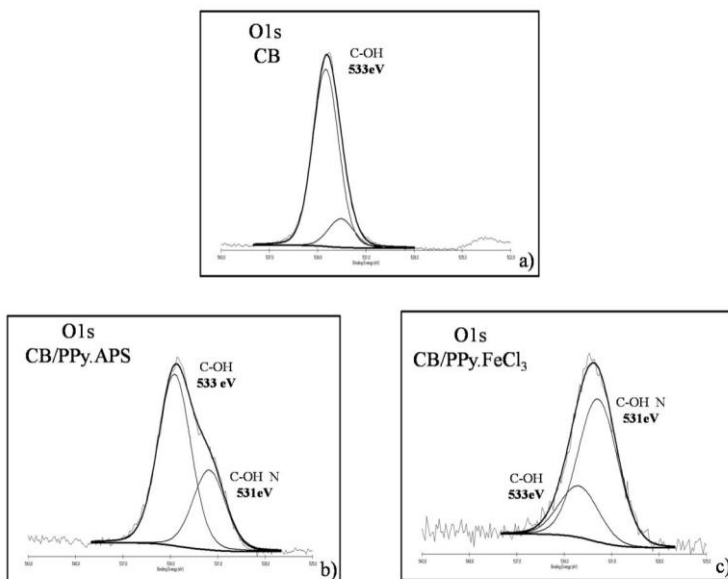


Figura 1.2.10: Espectro de O1s: a) da CB pura; b) CB/PPy.APS e c) CB/PPy.FeCl₃.

Pode-se observar nos espectros de O1s dos compósitos, o aparecimento de um ombro que está associado com a ligação do grupo OH ligado ao nitrogênio do polímero condutor (Figura 1.2.10 b e d). O pico principal do espectro O1s, referente aos grupos OH da CB, aparece na região próxima a 533 eV, sendo equivalente a 86% das ligações do espectro O1s. Com a incorporação do PPy nas membranas de CB, ocorre um deslocamento do pico de 533 eV para 531 eV, indicando uma interação química entre os grupos OH da celulose com os grupos de nitrogênio (N) do polipirrol (Kelly et al., 2007).

Para os compósitos CB/PPy.APS e CB/PPy.FeCl₃, observa-se um aumento de 32 e 74%, respectivamente, na ligação do grupo hidroxila com o par de nitrogênio (região 531 eV). Este comportamento indica que o compósito CB/PPy.FeCl₃, apresenta maior interação química entre os componentes do que nos compósitos de CB/PPy.APS. A maior interação entre PPy.FeCl₃ e CB induz a formação de uma camada externa de polipirrol que reveste completamente as nanofibras de celulose (estrutura *core-shell*), tornando a membrana mais hidrofóbica e consequentemente alterando o comportamento mecânico

do compósito. Os resultados da análise de XPS corroboram os resultados discutidos anteriormente.

A Figura 1.2.11 apresenta o modelo proposto para a interação química entre o PPy e as nanofibras de celulose bacteriana. As análises de XPS realizada reforçam a hipótese de que ocorre ligação química entre o polímero condutor e a CB. O mecanismo de interação ocorre através da ligação de hidrogênio entre os pares de nitrogênio livres (nitrogênio não protonado pelo contra íon: Cl^- ou SO_4^{2-}) do polímero condutor com os grupos OH da celulose bacteriana.

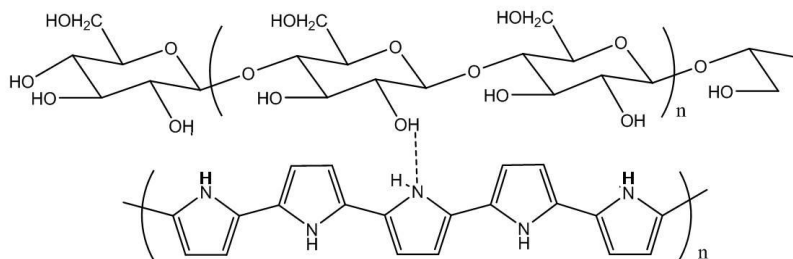


Figura 1.2.11: Possível ligação entre a celulose bacteriana e polipirrol.

SEÇÃO 1.3

SUPORTES CONDUTORES DE CELULOSE BACTERIANA COM POLIPIRROL PARA CULTURA 3D DE CÉLULAS E APLICAÇÕES EM ENGENHARIA DE TECIDOS

1.3.1 Procedimento Experimental e Caracterizações

1.3.1.1 Estudo de Fibroblastos (L929) *in vitro*

Para demonstrar o potencial dos compósitos de CB/PPy.FeCl₃, produzidos por polimerização *in situ*, como suporte para aplicações em engenharia de tecidos e cultura de células, fibroblastos do tecido conjuntivo de ratos (linhagem L929) foram semeados na superfície desses compósitos.

Uma suspensão de células (8×10^5 células) foi cultivada diretamente sobre as superfícies dos compósitos BC/PPy.FeCl₃. O estudo com os fibroblastos foram realizados durante 3 e 5 dias de cultivo e após esse período de incubação, os compósitos CB/PPy.FeCl₃ com células aderidas foram lavados com tampão fosfato salino (PBS) e fixadas com glutaraldeído a 2,5%. As amostras foram consequentemente desidratadas em concentrações gradativas de etanol, e posteriormente secas. Os suportes foram recobertos com ouro e examinados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para avaliar a morfologia celular e comportamento fibroblastos (L929) nas superfícies das membranas.

1.3.1.2 Estudo de cultura de células neuronais (PC12) *in vitro*.

As células PC12 usadas nesse estudo são linhagens celulares neuronais estabelecidas a partir de um feocromocitoma adrenal de rato. As células foram cultivadas em suspensão com meio RPMI-1640 suplementado com 15% (v/v) de soro fetal bovino e 1% de solução de penicilina/estreptomicina.

As membranas de CB/PPy.APS e CB/PPy.FeCl₃ foram produzidas em placas de 96 poços e esterilizadas em autoclave. As células PC12 foram cultivadas nas membranas com uma densidade de 20000 células por poço durante 1, 3 e 7 dias. A adesão e proliferação das células foram avaliadas por um ensaio de “*Live-dead*”, utilizando-se um kit comercial (Invitrogen, Paisley, UK). As células nas membranas foram incubadas durante 30 minutos, a 37 °C e em atmosfera umidificada a 5% de CO₂, com 20 µl de uma solução contendo 4 µM homodímero-1 de etídeo e 2 µM de calceína-AM. A viabilidade celular foi avaliada através de imagens obtidas por microscopia de fluorescência (Olympus BX51), utilizando os filtros de fluorescência adequados. Os dados experimentais foram analisados estatisticamente usando uma análise de variância (ANOVA) seguida pelo teste de

Tukey's com $p < 0,05$ considerado estatisticamente significativo. Todas as análises estatísticas foram realizadas com o programa Sigma Stat (SigmaStat 3.1, 2004, Excel 2007, EUA).

As amostras foram subsequentemente desidratadas em concentrações gradativas de etanol, e posteriormente secas. Os suportes recobertos com ouro foram examinados por MEV para avaliar a morfologia celular e comportamento das células PC12 nas superfícies das membranas.

1.3.2 Resultados e Discussão

As micrografias dos compósitos CB/PPy.FeCl₃ com cultura de fibroblastos (L929) em 3 e 5 dias de cultivos são apresentadas na Figura 1.3.1. Pode-se observar, que para a concentração com 0,01 mol.L⁻¹, as células estão distribuídas de maneira homogênea sobre a superfície das membranas (Figura 1.3.1a-b).

Fibroblastos conectados em processo de divisão são também observados (Figura 1.3.1a-b), indicando que as células aderidas nas fibras de CB/PPy.FeCl₃ se dividiram ativamente. A análise das imagens mostrou que as células aderiram e se proliferaram ao longo do tempo de cultivo e das concentrações dos compósitos CB/PPy.FeCl₃, o que sugere uma auto-organização e indica reconstrução tecidual induzida.

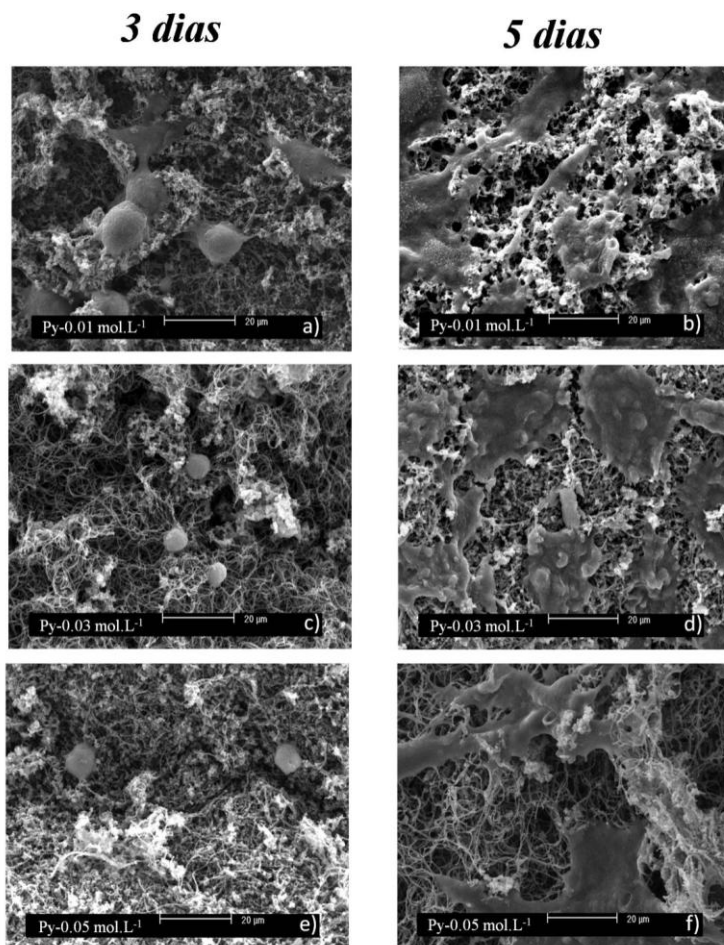


Figura 1.3.1: Micrografias das células L929, fibroblastos ligadas à superfície dos compósitos BC/PPy.FeCl₃: a-b) concentração de Py 0,01mol/L, c-d) 0,03 mol/L e e-f) 0,05 mol/L em 3 e 5 dias de cultivos, respectivamente.

Foi analisada a área de contato de superfície dos fibroblastos como um parâmetro para indicar o espreadimento e qualidade de adesão das células das membranas BC-PPy.FeCl₃, como mostrado na Figura 1.3.2.

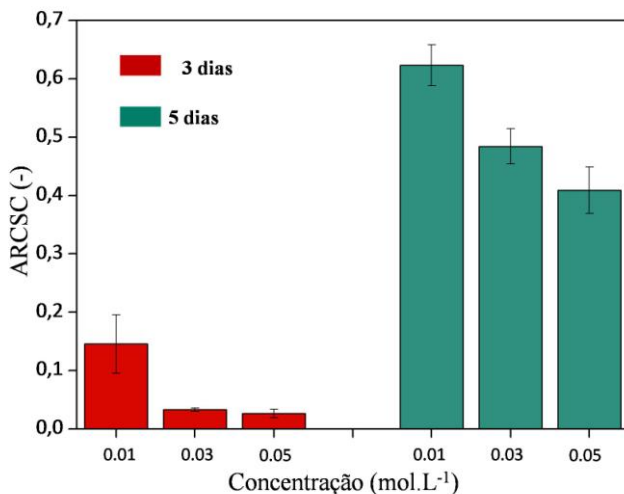


Figura 1.3.2: Área relativa de contato de superfície celular (ARCSC) em função do tempo de cultivo.

A Figura 1.3.3 apresenta o comportamento das células PC12 nas membranas de CB pura e no compósito de BC/PPy.APS em diferentes concentrações. A análise de *live-dead* (Figura 1.3.3a) mostra células viáveis (em coloração verde), aderidas às membranas. É possível observar que a quantidade de células viáveis aderidas é maior nas membranas contendo baixas concentrações de pirrol (entre 0,01 e 0,03 mol/l) e após 3 dias de cultivo. O gráfico da Figura 1.3.3b mostra os resultados quantitativos dessa análise.

Observa-se um aumento significativo no número de células aderidas no primeiro dia para todas as concentrações de PPy.APS. Com o objetivo de verificar o crescimento de células neuronais nos suportes condutores 3D obtidos, foi realizada uma análise estatística (ANOVA), comparando as membranas dos compósitos, contendo diferentes concentrações de PPy.APS, e a CB pura. Para os compósitos com concentrações 0,01 e 0,03 mol.L⁻¹ de pirrol, os resultados apresentaram significância nos 3 dias de ensaios ($p < 0,001$). Apenas para a concentração 0,05 mol.L⁻¹, após o sétimo dia, não foi observada mudança significativa.

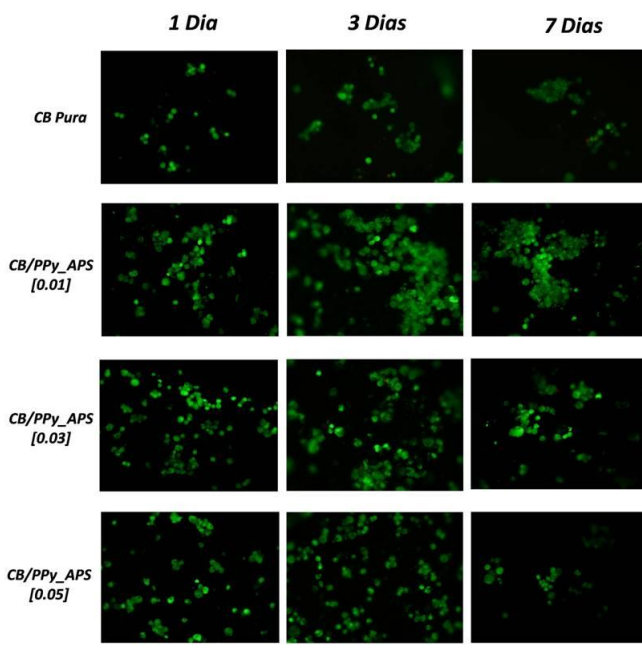
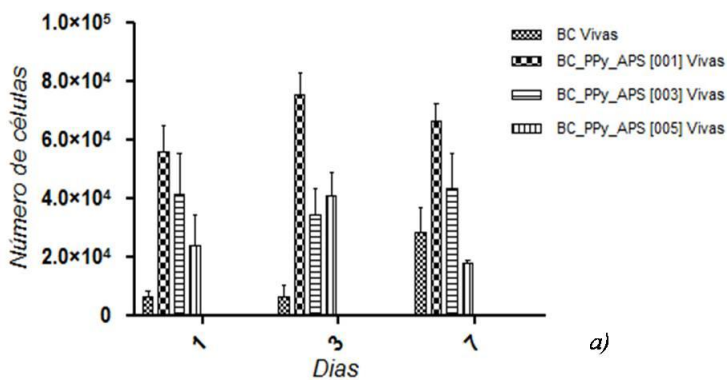


Figura 1.3.3: Células PC12 nas membranas de CB pura e nos compósitos CB/PPy.APS: a) em função do tempo de cultivo e b) micrografias das células PC12 pelo método *Live and Dead*.

A Figura 1.3.4 apresenta as micrografia de MEV das células neuronais PC12 na celulose bacteriana pura e no compósito CB/PPy.APS. As micrografias das células PC12 cultivadas por 3 dias indicam que as células PC12 encontram-se aderidas nas membranas de CB/PPy.APS, enquanto que para a CB pura ocorre pouca adesão celular.

A membrana de celulose recoberta com o polímero condutor mostrou-se uma plataforma adequada para o cultivo de células neuronais. A condutividade do PPy.APS aparentemente induziu comunicação celular e promoveu adesão e proliferação das células. Uma avaliação mais rigorosa e necessária para se avaliar o real efeito do polímero condutor nos mecanismos de expressão e comunicação intercelular.

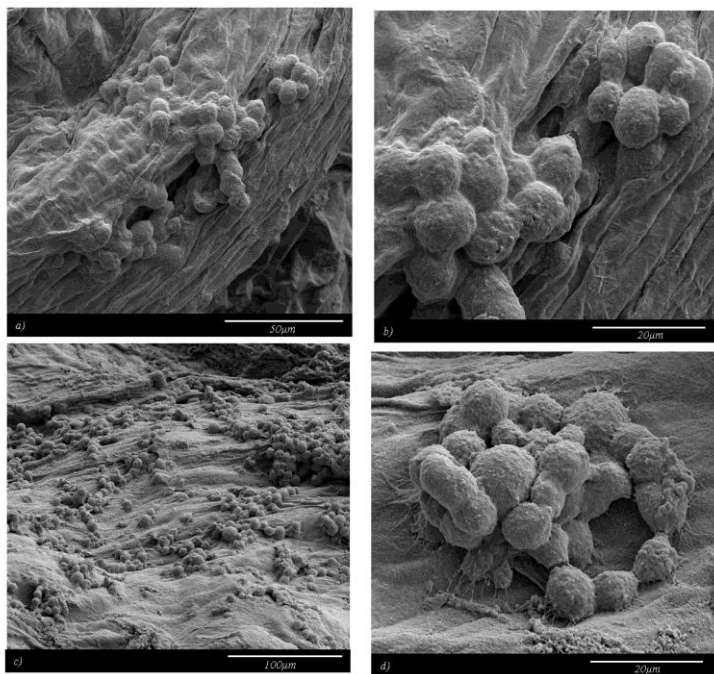


Figura 1.3.4: Micrografias das células PC12: a-b) na CB pura e c-d) no compósito CB/PPy.APS.

Foram realizados ensaios com as células PC12 nos compósitos CB/PPy.FeCl₃ em diferentes concentrações como mostrado na Figura 1.3.5. A análise de *live and dead* (Figura 1.3.5) mostra células viáveis

(em coloração verde), e as células mortas (em coloração vermelha) aderidas às membranas. É possível observar uma quantidade de células não viáveis nos compósitos CB/PPy.FeCl₃ para os três dias de cultivo. As células PC12 tem como característica permanecerem agrupadas. Isto não foi observado neste compósito. Pelo contrário, as poucas células viáveis estavam distribuídas homogeneamente sobre o compósito.

Através do gráfico pode-se observar que as células PC12 pouco se proliferaram quando comparadas com a celulose bacteriana pura. Este fato pode ser explicado pela provável toxicidade de subprodutos dos compósitos tornando tóxico para as células PC12. Este comportamento não é observado nos compósitos CB/PPy.APS.

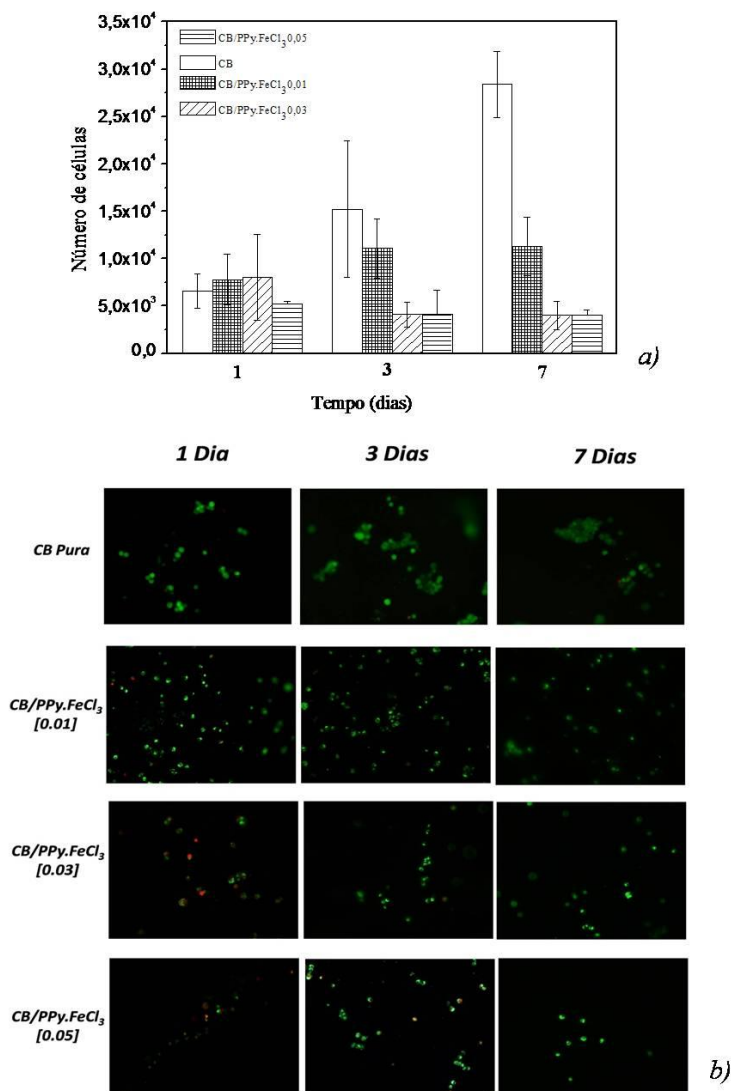


Figura 1.3.5: Células PC12 nas membranas de CB pura e nos compósitos CB/PPy.FeCl₃: a) em função do tempo de cultivo e b) micrografias das células PC12 pelo método *Live and Dead*.

1.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Uma nova membrana condutora composta de nanofibras de celulose bacteriana (CB) e polipirrol (PPy) foi obtida através da polimerização química oxidativa *in situ* do pirrol na presença de membranas de CB, usando cloreto férrico como agente oxidante. A quantidade de PPy e a resistividade elétrica dos compósitos são dependentes da concentração de Py e do tempo de reação. A resistividade elétrica dos compósitos foi alterada de $9,1 \cdot 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ para $0,33 \Omega \cdot \text{cm}$, devido à formação de uma camada contínua de polipirrol sobre a superfície das nanofibras de celulose bacteriana. A quantidade de polipirrol depositada nas nanofibras de CB foi controlada pelo tempo de reação e concentração pirrol utilizado no sistema. Os parâmetros como concentração de pirrol de $0,03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e tempo de reação de 90 minutos foram os mais adequados para obter compósito de CB/PPy com menor resistividade elétrica. Comparando-se os espectros de FTIR dos componentes puro e dos compósitos, concluiu-se que existe interação entre as nanofibras de celulose bacteriana e o PPy.

O agente oxidante, persulfato de amônio ou cloreto férrico, utilizado na síntese do pirrol na presença de CB, exerce influência significativa na estrutura e propriedades dos compósitos de CB/PPy obtidos. A partir das análises de FT-IR e XPS dos compósitos de CB/PPy foi possível evidenciar que a utilização do cloreto férrico na polimerização *in situ* pirrol induz maior interação entre o PPy e CB quando comparado ao persulfato de amônio. Como consequência deste fato, para mesma concentração de pirrol, a quantidade de PPy incorporada na CB foi maior para os compósitos obtidos na polimerização *in situ* com FeCl_3 . A morfologia dos compósitos de CB/PPy-APS é constituída por nanopartículas de PPy-APS distribuídas ao longo das nanofibras de CB, enquanto que os compósitos de CB/PPy- FeCl_3 são formados por uma estrutura *core-shell*, onde as nanofibras de celulose estão no núcleo (*core*) são completamente revestidas por uma camada externa (*shell*) de nanopartículas de polipirrol. As propriedades mecânicas dos compósitos no estado seco e hidratado foram substancialmente modificadas com o tipo de agente oxidante empregado na incorporação do PPy na CB. Os compósitos obtidos pelo método aqui descrito, são candidatos promissores para novos materiais com importantes aplicações, como na área biomédica, tais como *scaffolds* em engenharia de tecidos e suportes condutores para cultura 3D de células.

Esses biomateriais podem explorar propriedades da CB, que incluem a boa resistência à tração, biocompatibilidade, alta área superficial e citocompatibilidade, devido à natureza das nanofibras de celulose bacteriana e às propriedades eletrônicas e químicas do polipirrol.

Capítulo 2

Nanocompósitos
eletricamente condutores:
preparação e propriedades da
Polianilina (PAni) revestida nas
nanofibras de celulose
bacteriana (CB)

2.0 INTRODUÇÃO

Existem vários trabalhos na literatura relacionados à obtenção de compósitos condutores de celulose com polímeros condutores (Sasso et al., 2010); poucos destes têm utilizado a CB para esta finalidade (Müller et al., 2011; Marins et al., 2011; Hu et al., 2011; Lee et al., 2012). Alguns trabalhos relatam a preparação e caracterização de compósitos poliméricos formados por celulose bacteriana com nanotubos de carbono (Yoon et al., 2006; Yan et al., 2008; Chen et al., 2010) ou nanopartículas de prata (Barud et al., 2008; Maneerung et al., 2008; Santa Maria et al., 2009).

No entanto, conforme comentado na revisão de literatura e discutido no Capítulo 1, o primeiro nanocompósito de CB/PIC, com valor condutividade elétrica na ordem 1 S.cm^{-1} , foi recentemente relatado por nosso grupo de pesquisa (Müller et al., 2011). A incorporação de PANi em CB foi desenvolvida por outros grupos de pesquisa Marins e colaboradores, utilizaram um procedimento diferente para a formação do compósito CB/PAni (Marins et al., 2011). A polimerização ocorreu na presença de DBSA (surfactante) e persulfato de amônio como agente oxidante. Em outro trabalho independente, Hu e colaboradores estudaram a influência do tempo de reação e diferentes tipos de ácidos protônicos na condutividade elétrica dos compósitos de CB/PAni (Hu et al., 2011). A quantidade de polianilina depositada nas nanofibras de CB e os valores de condutividade elétrica do compósito de CB/PAni aumentaram com do tempo de reação, atingindo um valor máximo de $5 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ para 90 minutos de reação. Lee e colaboradores (Lee et al., 2012) também prepararam compósitos de CB/PAni através da polimerização *in situ* da anilina na presença de CB usando como agentes protonantes HCl e ácido p-tolueno sulfato (PTSA) e como agente oxidante o persulfato de amônio. Os valores de condutividade elétrica do compósito CB/PAni dopada com e sem PTSA foram de $1,3 \text{ S.cm}^{-1}$ e $0,8 \text{ S.cm}^{-1}$, respectivamente.

Todos os compósitos de CB/PAni relatados na literatura utilizaram APS como agente oxidante. Considerando ser apropriado o uso de FeCl_3 como agente oxidante, o objetivo do trabalho descrito neste Capítulo foi preparar e caracterizar nanocompósitos de CB/PAni através da polimerização oxidativa da anilina na presença de CB hidratada. A influência da teor de agente oxidante e do tempo de reação sobre a estrutura e propriedades dos compósitos foi investigada por FTIR-ATR, TG, MEV-FEG, DRX e condutividade elétrica.

2.1. PARTE EXPERIMENTAL

2.1.1. Material

Anilina (grau analítico, Merck) foi destilada, cloreto férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) da Vetec foi usado sem purificação adicional. As membranas de celulose bacteriana foram cultivadas por três dias em condições estáticas, conforme descrito por Rambo e colaboradores (Rambo et al., 2008). Todos os experimentos foram realizados em triplicata. No fim da cultura as bactérias e os resíduos foram removidos com uma solução de NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ a 90°C por 20 minutos e lavados em água destilada até pH neutro.

2.1.2. Preparação do compósito CB/PAni

Os nanocompósitos CB/PAni foram preparados através da polimerização oxidativa *in situ* da anilina usando cloreto férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como agente oxidante. As reações foram realizadas em solução aquosa (ou seja, CB/PAni. H_2O) e em meio ácido HCl $0,5 \text{ Mol.L}^{-1}$ (CB/PAni. HCl). Na primeira etapa, membranas CB hidratadas com 10 mm de diâmetro foram imersas em uma solução aquosa de HCl ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de anilina. Após 10 minutos sob agitação magnética uma solução aquosa $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi lentamente adicionada. A polimerização foi realizada a 5°C em diferentes intervalos de tempo, sob agitação magnética. Foi realizado o mesmo procedimento para a polimerização das membranas de CB sem a adição de HCl . Após a polimerização, as membranas CB/PAni foram lavadas com uma solução aquosa de HCl ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) para extrair os subprodutos e resíduos de reação e posteriormente secas à temperatura ambiente. Os compósitos CB/PAni apresentaram espessuras entre 100 e 200 μm . Para comparação, foram sintetizadas amostras puras de PAni, utilizando metodologias semelhantes.

A mesma metodologia de caracterização elétrica, físico-química (DRX, FT-IR, TGA), morfológica (MEV-FEG) e mecânica apresentada no capítulo 1 foi utilizada.

2.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A polimerização *in situ* da anilina, na presença de membranas de CB hidratadas, foi realizada em solução aquosa (CB/PAni. H_2O) e em solução ácida de HCl (CB/PAni. HCl). Durante a polimerização, as

membranas de CB passaram de uma coloração, branca translúcida a verde clara, num período de 2 h de reação. Após 6 h, as membranas tornaram-se verde escuras, sugerindo o revestimento da polianilina nas nanofibras de CB. A Figura 2.1, apresenta a variação da razão molar entre o agente oxidante e anilina ($\text{FeCl}_3\text{:Ani}$) na condutividade elétrica dos compósitos de CB/PAni polymerizados em água e meio ácido. Para estes experimentos, o tempo de reação foi estabelecido em 6 horas. Em ambos os sistemas a condutividade elétrica aumentou com o aumento da razão molar $\text{FeCl}_3\text{:Ani}$, atingindo um platô em uma proporção de $\text{FeCl}_3\text{:Ani}$ de 2:1, com valores de condutividade elétrica de $3,5 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ e $5 \times 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ para os compósitos de CB/PAni. H_2O e CB/PAni.HCl, respectivamente. Para todas as razões de $\text{FeCl}_3\text{:Ani}$, a adição de HCl resultou em maiores valores de condutividade, sugerindo maior grau de protonação da PAni. No entanto, observa-se que o compósito CB/PAni. H_2O apresentou valores de condutividade próximo aos compósitos polymerizados em meio ácido. De acordo com Kelly e colaboradores, o processo de redução do FeCl_3 pode fornecer HCl suficiente para promover a forma do sal esmeraldina da polianilina (Kelly et al., 2007).

Os compósitos CB/PAni polymerizados com uma razão molar de $\text{FeCl}_3\text{:Ani}$ superior a 4:1 apresentaram valores de condutividade superiores às demais razões molares. Porém, estes compósitos são muito frágeis ao manuseio quando comparados aos obtidos de sínteses com razões molares de 2:1 ou 1,3:1. De acordo com Beneventi e colaboradores, sob condições de polymerização agressivas, tais como meio ácido forte e grande quantidade de FeCl_3 , a celulose pode ser submetida à hidrólise ácida com conseqüente degradação das fibras (Beneventi et al., 2006).

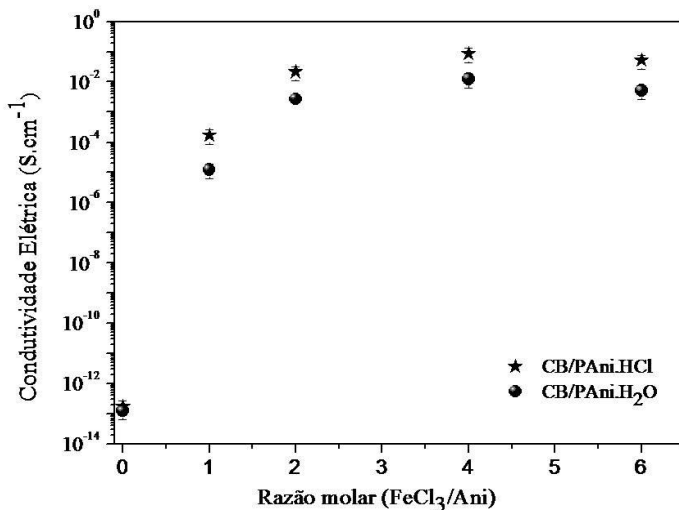


Figura 2.1: Condutividade elétrica em função da razão molar FeCl_3/Ani .

A fim de se obter compósitos de CB/PAni com maior condutividade elétrica e baixa razão molar de FeCl_3/Ani , para evitar a degradação da celulose, foi utilizada uma razão molar de 1,3:1.

A Figura 2.2 apresenta a influência do tempo de reação na condutividade elétrica das amostras preparadas com razão molar de 1,3:1. As curvas da variação da condutividade elétrica em função do tempo de reação apresentam um aumento súbito após 5 h de reação, e tendem a se estabilizar após 18 h de reação. Esse comportamento é provavelmente atribuído ao aumento da conversão da anilina, isto é, para tempos reacionais superiores a 5 horas formam-se camadas contínuas de polianilina sobre a superfície das nanofibras de CB. Estes resultados revelam que o tempo de reação mais adequado para preparar compósitos de CB/PAni com maior condutividade elétrica nas condições reacionais citadas anteriormente é de 18 h.

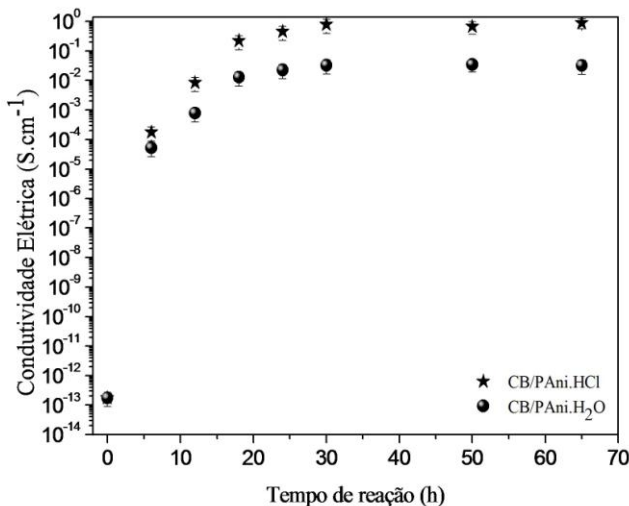


Figura 2.2: Condutividade elétrica em função do tempo de polimerização.

A análise de FTIR-ATR foi utilizada para avaliar a impregnação da PANi nas nanofibras de CB, conforme mostra a Figura 2.3. Foram realizados ensaios de FTIR – ATR nos componentes puros de PANi.HCl, PANi.H₂O e CB e nos compósitos e CB/Pani, preparados com concentrações de anilina (0,1 mol.L⁻¹), razão molar de (1,3:1) e tempo de reação de 6 e 18 h.

A banda larga característica de grupos O–H da celulose aparece na região de 3.342 cm⁻¹. As regiões de 2.915 e 1.642 cm⁻¹ podem ser atribuídas às vibrações assimétricas de C–H e grupos de OH de água absorvida, respectivamente. As bandas de absorção na faixa de 1.060-1.030 cm⁻¹ são atribuídas à vibração dos grupos funcionais C–O e C–O–C (Grande et al., 2009). A PANi apresenta duas bandas típicas de absorção, sendo uma em 1.556 cm⁻¹ e a outra em 1.470 cm⁻¹, que são atribuídas às vibrações de alongamento da estrutura quinóide e benzóide, respectivamente.

Os espectros dos compósitos CB/PAni.HCl e CB/PAni.H₂O polimerizados com tempo de reação de 6 e 18 h apresentam bandas de absorção sobrepostas em ambos os componentes, exceto para a estrutura quinóide e benzóide. Pequenos picos de transmitância em torno de 1.556 e 1.470 cm⁻¹ e os modos de flexão para OH grupos de CB foram

observados para os compósitos de CB/PAni obtidos para o tempo de reação de 6 h, o que indica que a CB foi revestida com PAni.HCl ou PAni-H₂O. Com o aumento do tempo de reação (18 h), a vibração que se estende da estrutura quinoide e benzóide da PAni é aumentada, enquanto a banda do grupo OH é reduzida. Como esperado, estes resultados indicam que o teor de PAni aumenta na superfície da celulose com o tempo de reação.

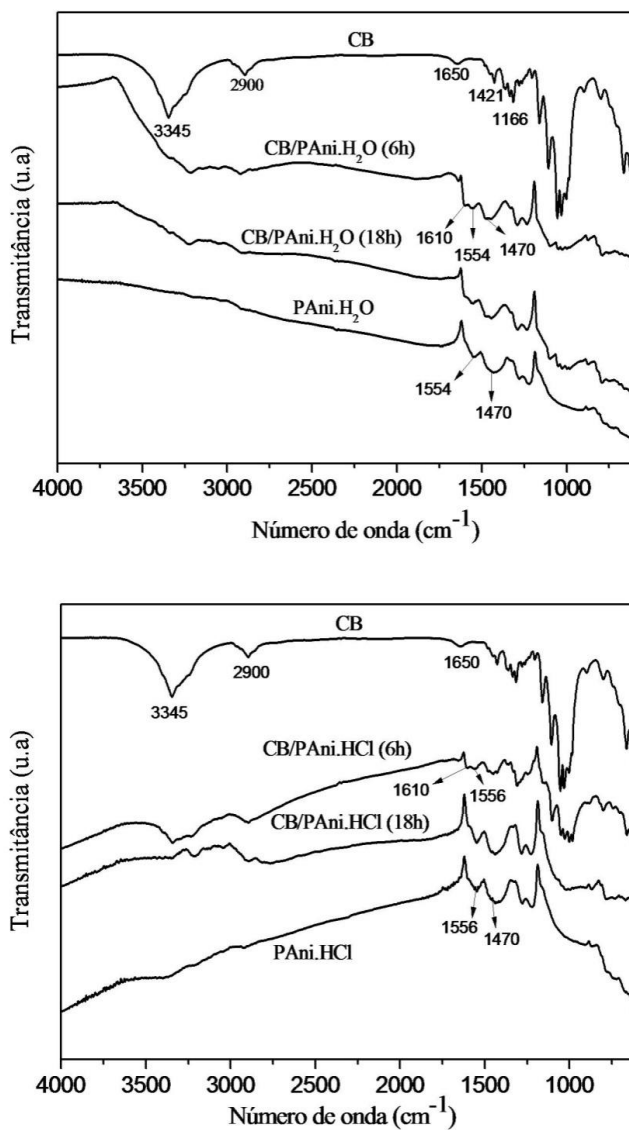


Figura 2.3: Espectros de FT-IR dos compósitos CB/PAni.H₂O e CB/PAni.HCl polymerizados em 6 e 18 horas.

A análise termogravimétrica (TG) foi empregada para determinar a estabilidade térmica das amostras de CB/PAni por diferentes procedimentos. Além disso, a quantidade de polianilina nos compósitos também foi estimada a partir dos resíduos encontrados nos compósitos de CB/PAni, que foram comparados aos componentes puros CB e PAni, preparados nas mesmas condições.

A Figura 2.4 apresenta os espectros de TGA das amostras puras de CB e PAni e dos compósitos CB/PAni preparados com diferentes condições. Os principais parâmetros de degradação estão resumidos na Tabela 2.1.

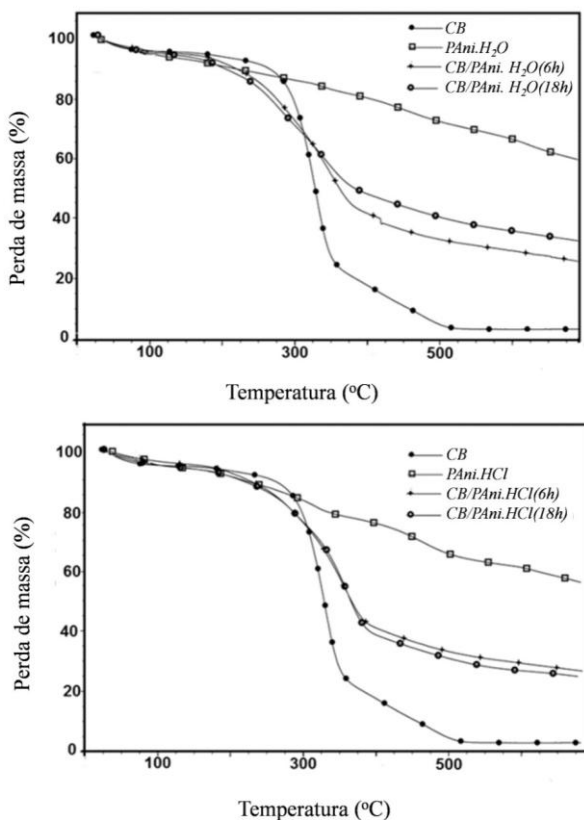


Figura 2.4: Análise de TGA dos componentes puros e dos compósitos CB/PAni.H₂O e CB/PAni.HCl.

As curvas de TGA dos compósitos CB/PAni exibem dois estágios de degradação. O primeiro estágio é relacionado à presença de umidade na amostra. A segunda etapa é atribuída à decomposição da região amorfa de CB (Hu et al., 2011). O início da degradação dos compósitos de CB/PAni é similar em todas as amostras. No entanto, os compósitos apresentaram menor temperatura de degradação quando comparada com a CB pura. Esse comportamento pode ser atribuído à redução de ligações de hidrogênio intermoleculares das cadeias da celulose pela presença de PAni.

A polianilina produziu uma quantidade significativa de resíduos. Para estimar a proporção de polianilina em cada amostra, assumiu-se que o resíduo produzido pelo composto é proporcional à quantidade de PAni na composição, pois a amostra CB utilizada neste trabalho não produziu um resíduo significativo. Com base neste cálculo, foi possível estimar a proporção de PAni nos compósitos, cujos valores estão resumidos na Tabela 2.1. Os compósitos preparados sem a adição de HCl (CB/PAni.H₂O) apresentaram maior quantidade de PAni, após um período de 18 h de reação. No entanto, a condutividade foi inferior quando comparada ao compósito polimerizado em meio ácido, indicando que nesta reação ocorreu um menor grau de protonação e conseqüentemente, deve ser a causa da baixa condutividade dessas amostras.

Tabela 2.1: Parâmetros da análise térmica (TG) dos componentes puros e dos compósitos.

Amostras	CB (mm ³)	Tempo de reação (h)	Início da Temp. de Degradação (°C)	Resíduo (%)	PAni teor (%)
CB	1	-	276	2	-
PAni.HCl	-	18	220	57	-
PAni.H ₂ O	-	18	218	61	-
CB/PAni.HCl	1	6	224	29	51
CB/PAni.HCl	1	18	240	28	50
CB/PAni.H ₂ O	1	6	215	28	46
CB/PAni. H ₂ O	1	18	214	40	66

A Figura 2.5 apresenta as curvas de tensão χ deformação para a CB pura e os compósitos CB/PAni polymerizados em meio ácido (HCl) e em água. As membranas de CB pura e seus compósitos mostraram comportamento típico de um material frágil, *i.e.*, todas as amostras apresentaram alongamento na ruptura inferior a 1,9%.

A resistência à tração e o Módulo de Young da CB pura são próximos de 64 MPa e 4,8 GPa, respectivamente. Para o compósito CB/PAni.H₂O e CB/PAni.HCl, os valores de resistência à tração foram de 48 e 41 MPa, respectivamente, que são de 25% e 36% inferiores aos valores da CB pura. O módulo de elasticidade dos compósitos é 48% menor do que a CB pura. Estes resultados sugerem que PAni formada na superfície das nanofibras de CB reduz as ligações de hidrogênio inter e intramoleculares das nanofibras de CB.

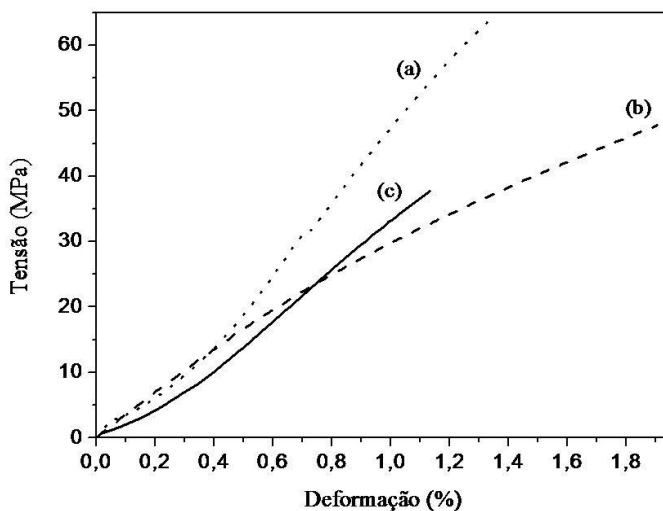


Figura 2.5: Curva tensão χ deformação: a) CB pura, b) CB/PAni.H₂O e c) CB/PAni.HCl.

A Figura 2. 6 apresenta os espectros de difração de raios X da PAni, CB e dos compósitos obtidos em solução aquosa e meio ácido (HCl). Os padrões de difração de Raios X da PAni sintetizada em H₂O e HCl apresentam dois picos largos em torno de 20° e 26°, que são atribuídos a PAni (Yun et al., 2006; Raghavendra et al., 2003).

O difratograma de raios X revela que a CB é nanocristalina, caracterizado por dois planos principais correspondentes à $(11\bar{0})$ e (200) , típicos de celulose tipo I (Watanabe e Tabuchi 1998; Czaja et al 2006). O tamanho de cristalito estimado da membrana de celulose pura é 7,4 nm, de acordo com Watanabe e Tabuchi (1998). O grau estimado de cristalinidade das membranas de celulose é de $55 \pm 5\%$. As misturas produzidas apresentam uma natureza semi-cristalina.

Dois picos principais podem ser identificados nos espectros dos compósitos de CB/PAni obtidos em água e HCl, atribuídos aos planos $(11\bar{0})$ (200) de difração de celulose, com um halo sobreposto proveniente da PAni.

O tamanho de cristalito dos compósitos de CB/PAni.HCl e CB/PAni.H₂O foi de 6,1 nm e 7,7 nm, respectivamente.

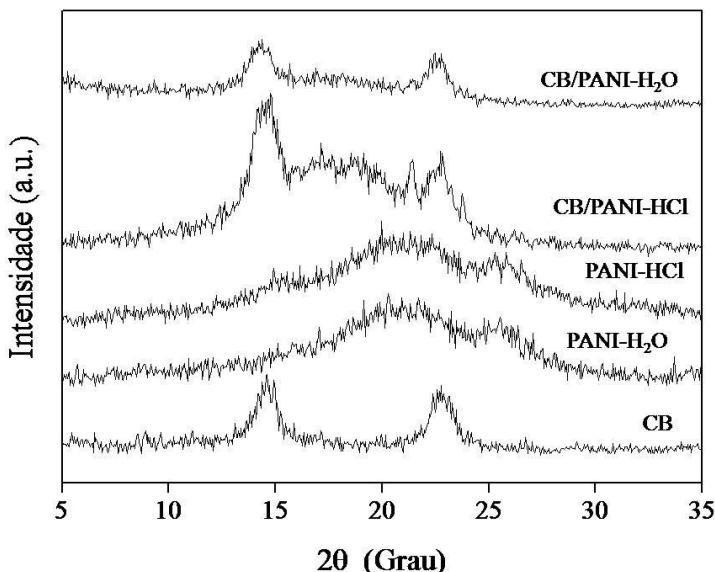


Figura 2.6: Padrões de difração de raios-X dos componentes puros CB, PANi.H₂O e PANi.HCl e dos compósitos CB/PAni polimerização em H₂O e HCl durante 18 h.

As micrografias de MEV-FEG, da superfície de CB e dos compósitos CB/PAni são mostrados na Figura 2.7. Observa-se que a membrana de CB é formada por uma estrutura de rede de nanofibras de celulose com alta razão de aspecto (Fig. 2.7a) como descrito em (Müller

et al., 2011). Em ambos os compósitos pode-se observar a presença de partículas de PANi depositadas nas nanofibras de celulose (Fig. 2.7 c-f).

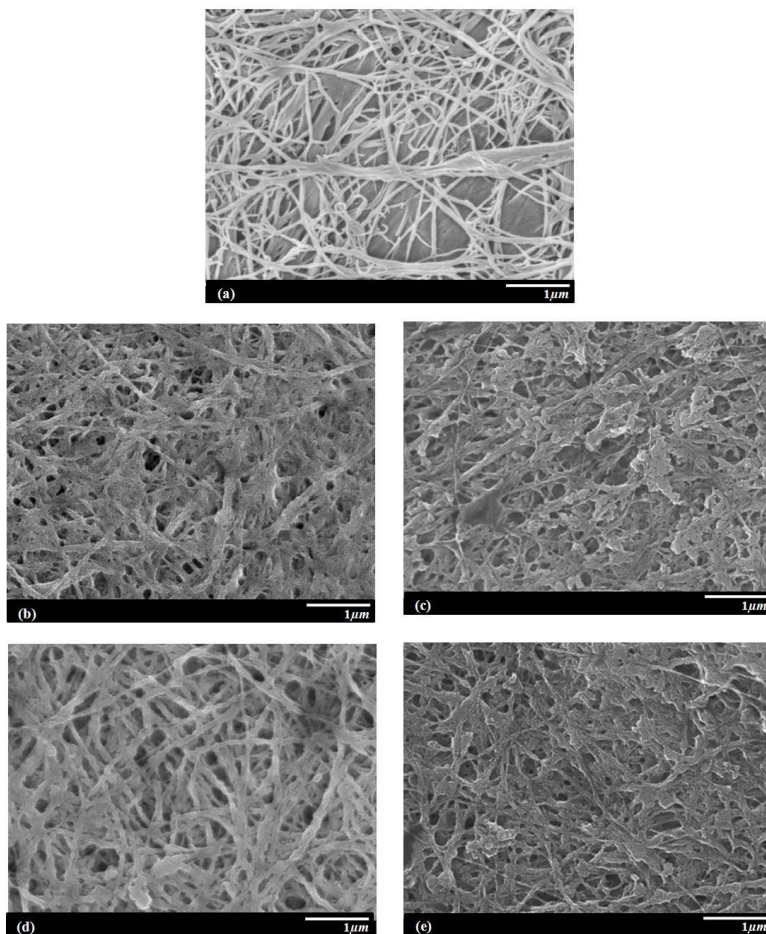


Figura 2.7: Micrografias de MEV-FEG: a) da CB, b) dos compósitos CB/Pani.H₂O e c) CB/Pani.HCl polymerizados com 0,1 mol/L de anilina com 6 h de reação e d-e) com 18 h de reação, respectivamente.

Uma análise morfológica mais detalhada dos compósitos CB/PAni produzidos com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ após 18 h de reação é mostrada na Figura 2.8.

As micrografias revelam que polianilina é constituída por aglomerados de partículas distribuídas sobre as nanofibras. A polianilina recobre as nanofibras de CB de maneira a formar uma rede condutora contínua que é responsável pelo alto valor de condutividade elétrica dos compósitos. Para os compósitos CB/PAni o diâmetro médio das nanofibras de CB recobertas com polímero condutor foi de 100 nm, que é aproximadamente 2 vezes maior do que os valores para as nanofibras de celulose não revestidas.

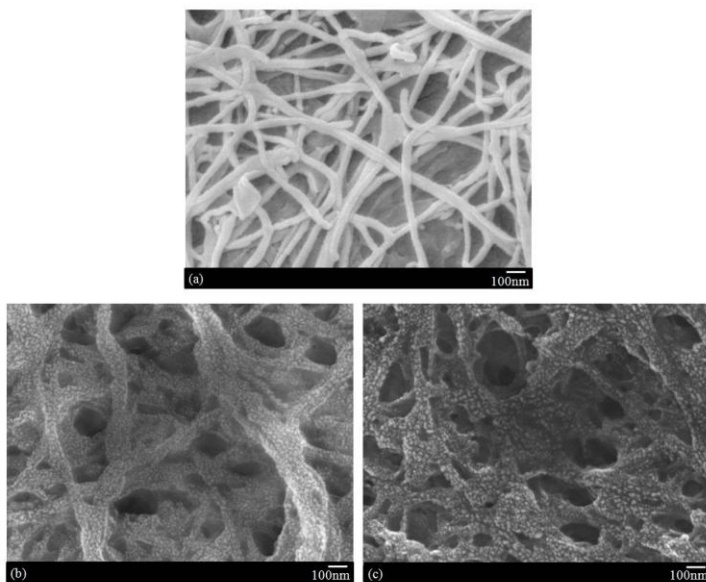


Figura 2.8: Micrografias MEV-FEG: a) CB, dos compósitos CB/PAni.H₂O e c) CB/PAni.HCl polymerizados com 0,1 mol/L de anilina com 18 h de reação.

2.5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Membranas flexíveis de nanofibras de celulose bacteriana (CB) e polianilina (PAni), foram obtidas através de polimerização química oxidativa *in situ* da anilina na presença de membranas CB usando $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como agente oxidante. A condutividade elétrica do

compósito depende da razão do agente oxidante e do tempo de reação. O tempo de reação e a razão molar (agente oxidante/anilina) para obtenção de compósitos de CB/PAni com alta condutividade elétrica e propriedades mecânicas adequada correspondem a razão molar de 1,3:1 com tempo de reação de 18 horas.

Os compósitos CB/PAni.HCl preparados em solução aquosa de HCl apresentaram maior condutividade elétrica ($0,9 \text{ S.cm}^{-1}$), porém suas propriedades mecânicas como resistência à tração e alongamento na ruptura de 41 MPa e 0,9%, respectivamente, foram inferiores ao compósito polimerizado em água CB/PAni.H₂O. As micrografias dos compósitos de CB/PAni revelaram que a camada de polianilina depositada na CB é formada por nanopartículas distribuídas uniformemente sobre a superfície de nanofibras de CB. O método descrito neste artigo, revela que FeCl₃.6H₂O é um agente oxidante adequado para a preparação de compósitos de CB/PAni com propriedades mecânicas e valor de condutividade elétrica superior ou similar aos encontrados na literatura para os os compósitos obtidos a partir da síntese da anilina na presença de CB, utilizando persulfato de amônio (APS) como agente oxidante e ácidos protônicos.

Capítulo 3

Síntese e propriedades
elétricas de nanofibras condutoras
de Poli (3,4 etileno dioxitiofeno)
(PEDOT) em celulose bacteriana
(CB)

3.0 INTRODUÇÃO

Nanocompósitos poliméricos condutores e com alta razão de aspecto (nanofios e nanotubos) tem atraído muitos grupos de pesquisas. Um dos métodos utilizados para a obtenção de nanofibras revestidas com polímeros condutores é a eletrofiação de soluções poliméricas seguida da polimerização de pirrol, anilina ou tiofeno. Membranas eletrofiadas condutoras apresentam alta área superficial, alta porosidade, e elevado grau de interligação entre as fibras. Devido a estas características, estes materiais podem ser utilizados como sensores com maior sensibilidade do que membranas condutoras sólidas (Choi et al., 2010; Chronakis et al., 2006). A celulose bacteriana é um biopolímero que apresenta propriedades semelhantes às membranas eletrofiadas, com a vantagem de não utilizar solventes na sua preparação. Vários grupos de pesquisa vêm utilizando a CB como um suporte para polimerização de polímeros condutores como polipirrol e polianilina (Müller et al., 2011; Marins et al., 2011; Lee et al., 2012).

Dentre os polímeros condutores, o poli(3,4 etileno dioxitiofeno) (PEDOT) é um dos derivados do politiofeno que tem sido estudado extensivamente, por apresentar boa estabilidade térmica e ambiental, possuir baixa *gap* e conseqüentemente, apresentando alta condutividade elétrica. Como resultado, este polímero condutor têm atraído muita atenção para aplicações como em circuitos eletrônicos, células solares e na engenharia de tecidos (Wu et al., 2011; Kim et al., 2010; Castro et al., 2010).

Geralmente, o PEDOT pode ser preparado por polimerização eletroquímica e polimerização química oxidativa. A polimerização eletroquímica tem sido amplamente utilizada, para preparação de filmes finos, onde pode ser preparado com pequenas quantidades de monômero e um curto tempo de reação. No entanto, a exigência de realizar a polimerização em apenas filmes finos faz restringir suas aplicações.

Uma alternativa para a produção em massa do PEDOT é a polimerização química oxidativa. Os agentes oxidantes à base de Fe(III) mais utilizados na polimerização do EDOT, são cloreto férrico e tosilato férrico. O tosilato férrico é capaz de suprimir a formação de cristalitos e moderar o pH da solução, resultando em uma alta condutividade elétrica (Ali et al., 2011; Wu et al., 2011).

Desta forma, neste Capítulo, nanocompósitos de CB/PEDOT foram produzidos a partir da polimerização oxidativa do EDOT na presença de CB hidratada. A influência do tempo de reação sobre a

estrutura e propriedades dos compósitos foi investigada por FTIR-ATR, TGA, MEV-FEG e condutividade elétrica.

3.1 PARTE EXPERIMENTAL

3.1.1. Material

O monômero EDOT (3,4 etileno dioxitiofeno) (grau analítico, Sigma Aldrich) e agente oxidante Fe III p-toluenosulfonado (Sigma Aldrich) foram usados sem purificação adicional. As membranas de celulose bacteriana foram produzidas através da mesma metodologia descrita nos capítulos anteriores.

3.1.2. Preparação do compósito CB/PEDOT

Os nanocompósitos CB/PEDOT foram preparados através da polimerização oxidativa *in situ* do EDOT usando o Fe III p-toluenosulfonado como agente oxidante. Membranas de CB hidratadas com 10 mm de diâmetro foram imersas em uma solução aquosa contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de EDOT. Após 10 minutos sob agitação magnética, uma solução aquosa Fe III p-toluenosulfonado foi adicionada vagarosamente. A polimerização foi realizada à temperatura ambiente em diferentes intervalos de tempo, (2, 3, 5 e 7 dias) sob agitação magnética. Após a polimerização, as membranas CB/PEDOT foram lavadas em água destilada para extrair os subprodutos e resíduos de reação e posteriormente secas à temperatura ambiente. Para comparação, foi realizada uma rota sintética de PEDOT puro, utilizando metodologia semelhante.

A mesma metodologia de caracterização elétrica, físicoquímica (FT-IR, TGA) e morfologia (MEV-FEG), apresentada no capítulo 1, foi utilizada.

3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3.1 apresenta os valores de condutividade dos compósitos CB/PEDOT polimerizados em função do tempo de reação. Observa-se que o tempo de reação para incorporação do PEDOT nas nanofibras é maior do que os outros polímeros condutores estudados neste trabalho, devido à menor reatividade do EDOT em relação à Ani e o Py. Após dois dias de reação a condutividade do compósito CB/PEDOT passa de um caráter isolante (condutividade da celulose

bacteriana pura) para uma condutividade próxima de 10 S.cm^{-1} , apresentando uma coloração azul escuro. Como esperado, quanto maior tempo de polimerização maior será a condutividade elétrica do compósito, chegando à condutividade do PEDOT puro ($13,7 \text{ S.cm}^{-1}$). Os valores de condutividade estão de acordo com a literatura.

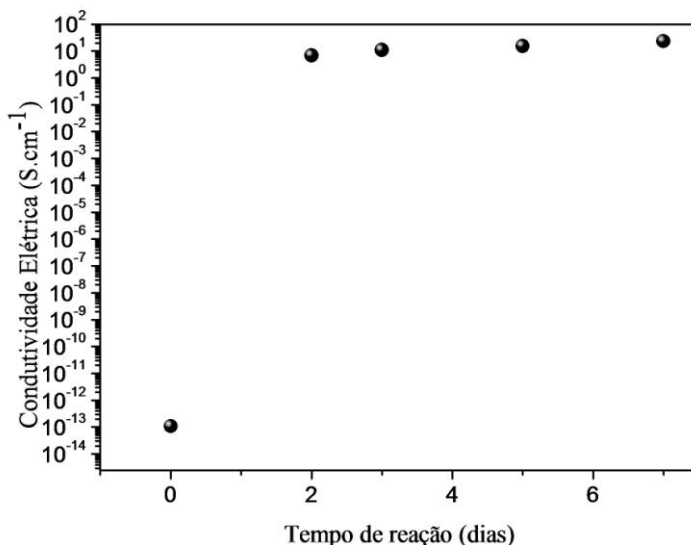


Figura 3.1: Condutividade elétrica dos compósitos CB/PEDOT em função do tempo de reação.

A Figura 3.2 apresenta o espectro de FTIR-ATR dos componentes puros CB e PEDOT e dos compósitos com diferentes tempos de polimerização. Observa-se que os compósitos apresentam bandas características do polímero condutor, indicando o revestimento as nanofibras de celulose bacteriana.

As vibrações principais na região de 1600 a 1500 cm^{-1} são atribuídas ao polímero condutor PEDOT. As bandas em torno de 1329 , 1483 e 1518 cm^{-1} são atribuídos aos estiramentos C–C e C=C ao longo da estrutura quinóide do estiramento do anel tiofeno, respectivamente. As vibrações em 1170 , 1120 e 1030 cm^{-1} originam-se da ligação de estiramento C–O–C do grupo dioxietileno. As vibrações da ligação C-S do anel do tiofeno são também visualizadas nas regiões próximas a 981 , 860 e 694 cm^{-1} (Kim et. al., 2010; Kvarnström et al., 2000).

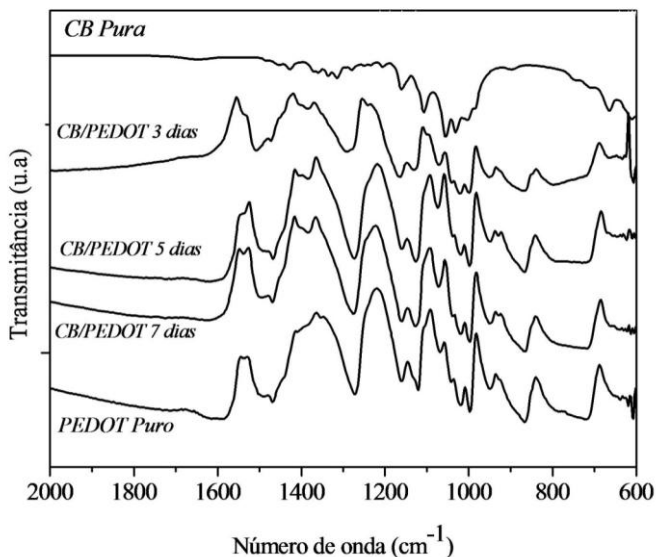


Figura 3.2: Espectro de FTIR dos componentes puros e dos compósitos CB/PEDOT.

A Figura 3.3 apresenta as análises termogravimétricas e derivadas dos componentes puros e dos compósitos. O PEDOT apresenta uma temperatura de degradação próximo a da celulose bacteriana (em 270 °C). Para os componentes puros CB e PEDOT observam-se apenas dois estágios de perda de massa, sendo que o primeiro está relacionado à eliminação de água, próximo a 100 °C e o segundo estágio está relacionado à degradação da cadeia principal de cada componente.

Observam-se nas análises termogravimétricas dos compósitos que ocorre três estágios de perda de massa, sendo o primeiro referente à umidade da amostra. A segunda perda de massa pode estar relacionada à degradação da cadeia principal de celulose. E por fim, o terceiro estágio de perda de massa está relacionado com o polímero condutor PEDOT. À medida que aumenta o tempo de reação, diminui a estabilidade térmica dos compósitos (260, 220 e 210 °C, respectivamente). Isto pode ser explicado devido à quebra de ligação de hidrogênio entre as cadeias da CB durante a polimerização do EDOT. Observa-se também que com o aumento do tempo de reação ocorre um aumento na massa residual dos compósitos.

Através dos componentes puros, foi calculada a quantidade de PEDOT depositada nas nanofibras de celulose bacteriana, pelo método das frações volumétricas. Os compósitos com 2 dias de reação apresentaram 39% de resíduo total, correspondendo a uma concentração de PEDOT depositada nas nanofibras de 72% em massa. Para os compósitos de 3 e 7 dias de reação, obteve-se um resíduo total de 41 e 43,8% e do polímero condutor puro, correspondendo aproximadamente um teor de PEDOT de 80% em massa incorporada na CB.

A polimerização do EDOT na celulose bacteriana influenciou a estabilidade térmica da celulose, como pode ser observado na Figura 3.3. Apenas para os compósitos polimerizados com EDOT pode-se observar os estágios de perda de massa correspondente a cada polímero (celulose bacteriana e PEDOT).

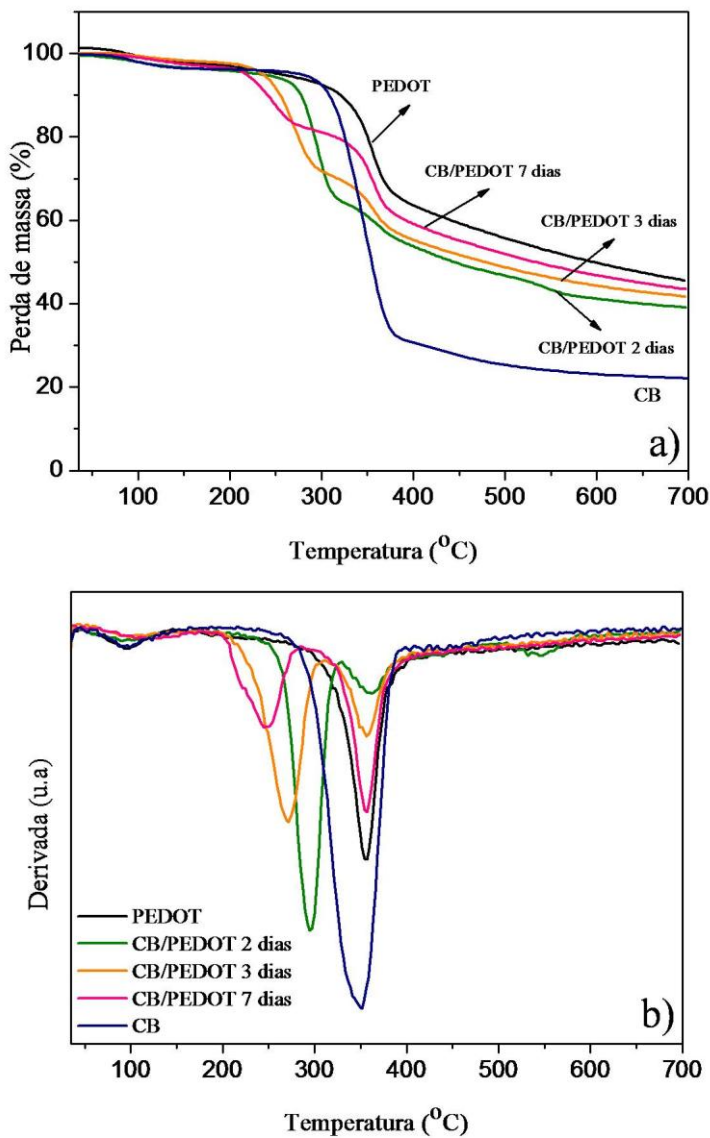


Figura 3.3: Perda de massa dos componentes puros e dos compósitos em função da temperatura.

A Figura 3.4 apresenta as micrografias de MEV-FEG dos compósitos polymerizados em diferentes tempos de reação. Como visto nos capítulos anteriores, a celulose bacteriana pura (SEÇÃO 1.1) apresenta um emaranhado de nanofibras com um diâmetro médio de fibra próximo a 50 nm. Para o compósito com 2 dias de polymerização (Figuras 3.4a-b), pode-se observar emaranhado de nanofibras entrelaçadas, onde o polímero condutor está depositado. Após 5 dias de polymerização (Figura 3.4c-d), pode-se observar uma maior quantidade do polímero condutor depositado sobre as nanofibras de CB. Este comportamento também é observado para os compósitos de CB/PEDOT com 7 dias de polymerização (Figura 3.4 e-f).

Através das micrografias, pode-se observar um aumento na porosidade com o aumento do tempo de polymerização. Isto pode ser explicado devido à quebra de ligação intermolecular e interfibrilar da celulose bacteriana, aumentando a porosidade dos compósitos. Observa-se que o PEDOT polymeriza preferencialmente nas nanofibras de CB, não havendo aglomerados de PEDOT entra as fibras.

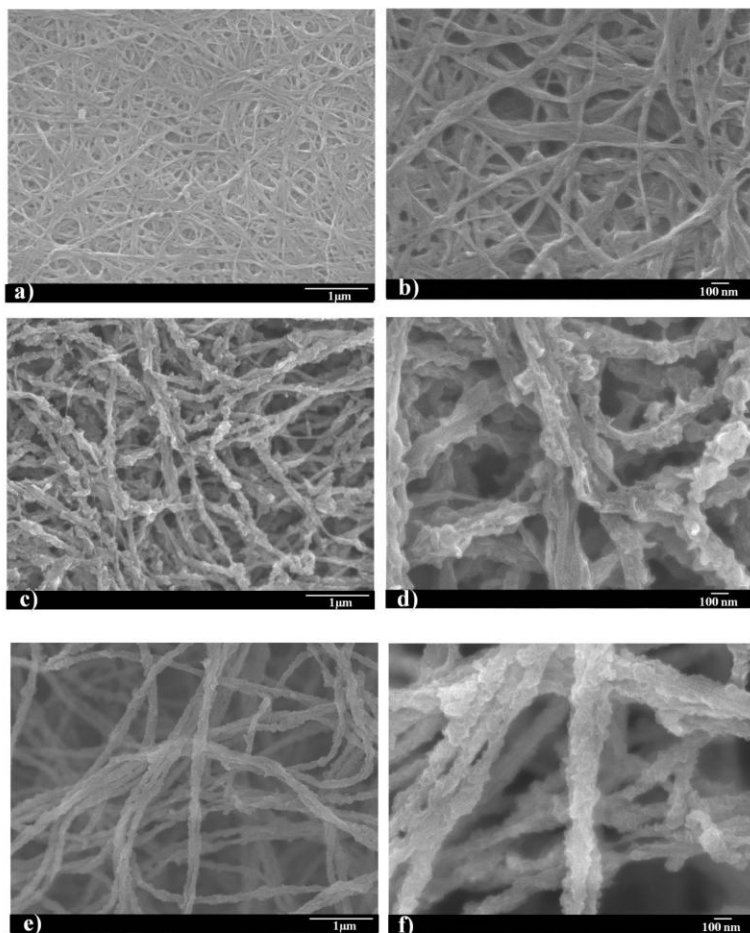


Figura 3.4: Micrografias de MEV-FEG dos compósitos CB/PEDOT polimerizados durante: a-b) 2 dias, c-d) 5 dias, e-f) 7 dias de reação.

3.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Compósitos de celulose bacteriana (CB) e poli (3,4 etilenodioxitiofeno) (PEDOT) (CB/PEDOT) com condutividade elétrica próxima a 20 S.cm^{-1} foram obtidos através de polimerização química oxidativa *in situ* do EDOT na presença de membranas CB usando o Fe

III p-toluenosulfonado, como agente oxidante. A quantidade de PEDOT e estabilidade térmica dos compósitos de CB/PEDOT são influenciadas pelo tempo de reação. O espectro de infravermelho confirmou a presença do PEDOT nas nanofibras de celulose bacteriana com o tempo de polimerização, mostrando bandas típicas do polímero condutor. As micrografias de MEV-FEG revelaram que o polímero condutor está depositado nas nanofibras de celulose bacteriana. Observou-se também que, para maiores tempos de reação as nanofibras de CB estão mais separadas uma das outras, devido ao maior recobrimento de PEDOT, que se forma preferencialmente na superfície das fibras. Os compósitos CB/PEDOT mostraram-se promissores por apresentarem propriedades como alta condutividade elétrica e boa estabilidade térmica, conciliando com as propriedades da celulose bacteriana, podendo ser aplicados em circuitos eletrônicos e em engenharia de tecidos.

4.0 CONCLUSÕES

- ✓ Compósitos poliméricos condutores elétricos de celulose bacteriana CB/PICs foram obtidos com sucesso através da polimerização química oxidativa *in situ* do pirrol, anilina e 3,4 etileno dioxítiofeno nas nanofibras de celulose bacteriana.
- ✓ O tempo de reação, concentração do monômero e agente oxidante influenciaram nas propriedades físico-químicas dos compósitos CB/PICs.
- ✓ A polimerização com diferentes agentes oxidantes na polimerização do pirrol nas nanofibras de celulose bacteriana influenciou nas propriedades finais dos compósitos, como morfologia, propriedades elétricas e mecânicas e interação química.
- ✓ Os compósitos CB/PPy apresentaram-se como candidatos promissores como *scaffolds* em engenharia de tecidos e plataforma biopolimérica para cultivo 3D de células, dados os resultados de adesão e proliferação para fibroblastos e células neuronais.

5.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Aplicar um estímulo elétrico nos compósitos CB/PPy durante a cultura de células, a fim de se investigar seu efeito condutor.
- ✓ Comparar os dois métodos de teor de PAni e PEDOT por gravimetria e TGA.
- ✓ Utilizar outros agentes oxidantes como FeCl_3 na polimerização do EDOT nas nanofibras de celulose bacteriana.
- ✓ Utilizar os compósitos CB/PAni e CB/PEDOT como suportes condutores em engenharia de tecidos.

6.0 REFERÊNCIAS

- Al-Mashat, L.; Tran, H. D.; Wlodarski, W.; Kaner, R. B.; Kalantar-zadeh, K. **Polypyrrole nanofiber surface acoustic wave gas sensors**. *Sensors and Actuators B*, v. 134, p. 826–831, 2008.
- Amaral, T., **Estudo das propriedades de compósitos de polianilina e resina epóxida**. *Polímeros*. Ciência e Tecnologia, v. 11, p. 149-157, 2001.
- Arenas, M. C.; Hu, H.; del Río, J. A.; Sánchez, A.; Nicho, M. E. **Electrical properties of porous silicon/polypyrrole heterojunctions**. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 90, p. 2413–2420, 2006.
- Armelin, E.; Pla, R.; Liesa, F.; Ramis, X.; Iribarren, J. I.; Alemán, C. **Corrosion protection with polyaniline and polypyrrole as anticorrosive additives for epoxy paint**. *Corrosion Science*, v. 50, p. 721–728, 2008.
- Barud, H.S.; Barrios, C.T.; Regiani, T.; Marques, R.; Verelst, M.; Dexpertghys, J.; Messaddeq, Y.; Ribeiro, S. **Self-supported silver nanoparticles containing bacterial cellulose membranes**. *Mater Sci and Eng C-Bio S*, v. 28, p.549-554, 2008.
- Basiricò, L.; Cosseddu, P.; Fraboni, B.; Bonfiglio, A. **Inkjet printing of transparent, flexible, organic transistors**. *Thin Solid Films*, v. 4, p. 1291-1294, 2011.
- Bejbouj, H.; Vignau, L.; Miane, J. L.; Olinga, T.; Wantz, G.; Mouhsen, A.; Oualim, E. M.; Harmouchi, M. **Influence of the nature of polyaniline-based hole-injecting layer on polymer light emitting diode performances**. *Materials Science and Engineering B*, v.166, p.185-189, 2010.
- Beneventi, D.; Alila, S.; Boufi, S.; Chaussy, D.; Nortier, P. **Polymerization of pyrrole on cellulose fibres using a FeCl₃ impregnation- pyrrole polymerization sequence**. *Cellulose*, v. 13, p. 725 –734, 2006.
- Bengoechea, M.; Boyano, I.; Miguel, O.; Cantero, I.; Ochoteco, E.; Pomposo, J.; Grande, H. **Chemical reduction method for industrial application of undoped polypyrrole electrodes in lithium-ion batteries**. *Journal of Power Sources*, v. 160, p. 585–591, 2006.
- Blinova, N. V.; Stejskal, J.; Trchová, M.; Marjanovic, G. C.; Sapurina, I. **Polymerization of aniline on polyaniline membranes**. *Journal of Physical Chemistry B*, v.111, p. 2440-2448, 2007.
- Brown, JR., M. R. **Microbial Cellulose: a new resource for wood, paper, textiles, food and specialty products** (www.botany.utexas.edu/facstaff/facpages/mbrown/), Position Paper,

1998a.

Brown, R. M., JR.; Willison, J. H.; Richardson, C. L. **Cellulose biosynthesis in *Acetobacter xylinum*: visualization of the site of synthesis and direct measurement of the in vivo process.** Proceedings of the National Academy of Sciences, v.73, p.4565-45699, 1976.

Brown, R. M.; Saxena, I. M.; Kudlika, K. **Cellulose biosynthesis in higher plants.** Trends in Plant Science, v.1, p.149-156, 1996.

Burns, R. S. M.; Hendricks J. L.; Martin; D. C. **Electrochemical polymerization of conducting polymers in living neural tissue.** Journal of Neural Engineering, v. 4, p6-13, 2007.

Castro, J. E.C.; Polo, J. L.; Labrado, G. R. H.; Cañete, V. P.; Rama, C. G. **Bioelectrochemical control of neural cell development on conducting polymers.** Biomaterials, v.31, p. 9244-9255, 2010.

Chen, P.; Yun, Y.S.; Bak, H.; Cho, S.Y.; Jin, H.J. **Multiwalled carbon nanotubes-embedded electrospun bacterial cellulose nanofibers.** Molecular Crystals and Liquid Crystals, v. 519, p.169-178, 2010.

Choia, J.; Leea,J.; Choia, J.; Jungb, D.; Shim, S. E. **Electrospun PEDOT:PSS/PVP nanofibers as the chemiresistor in chemical vapour sensing.** Synthetic Metals, v. 160, p. 1415-1421, 2010.

Cucchi, I.; Bosch, A.; Arosiob, C.; Bertini, F.; Freddi, G.; Catellani, M. **Bio-based conductive composites: Preparation and properties of polypyrrole (PPy)-coated silk fabrics.** Synthetic Metals, v. 159, p. 246-253, 2009.

Czaja, W. K.; Young, D. J.; Kawecki, M.; Brown, R. M. **The Future Prospects of microbial cellulose in biomedical Applications.** Biomacromolecules, v.8, p.1-12. 2007.

Czaja, W.; Krystynowicz, A.; Bielecki, S.; Brown, R. M., JR. **Microbial cellulose the natural power to heal wounds.** Biomaterials, v.27, p.145-51. 2006.

Dai, T.; Yang, X.; Lu, Y. **Conductive composites of polypyrrole and sulfonic-functionalized silica spheres.** Materials Letters, v. 61, p. 3142-3145, 2007.

Dall'Acqua, L.; Tonin, C.; Varesano, A.; Canetti, M.; Porzio, W.; Catellani, M. **Vapour phase polymerisation of pyrrole on cellulose-based textile substrates.** Synthetic Metals, v. 156, p. 379-386, 2006.

Dall'Acqua, L.; Tonina, C.; Peila, R.; Ferrero, F.; Catellani, M. **Performances and properties of intrinsic conductive cellulose-polypyrrole textiles.** Synthetic Metals, v. 146, p. 213-221, 2004.

Ereno, D. Celulose na pele. **Bactéria produz substância usada para tratar queimaduras e no revestimento de coletes à prova de balas.** Revista Pesquisa Fapesc, v. 101, 2004.

- Faez, R.; Reis, C.; Freitas, P. S.; Kosima, O. K.; Ruggeri, G.; Paoli, M. A. de. **Polímeros Condutores - Atualidades em Química**, 2000.
- Fan, L. Z.; Maier, J. **High-performance polypyrrole electrode materials for redox supercapacitors**. *Electrochemistry Communications*, v.8, p. 937-940, 2006.
- Fontana, J. D.; de Souza, A. M.; Fontana, C. K.; Torriani, I. L.; Moreschi, J. C.; Gallotti, B. J.; de Souza, S. J.; Narciso, G. P.; Bichara, J. A.; Farah, L. F. **Acetobacter cellulose pellicle as a temporary skin substitute**. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v.24-25, p.253-64, 1990.
- Friedel, B.; Brenner, T. J. K.; McNeill, C. R.; Steiner, U.; Greenham, N. C. **Influence of solution heating on the properties of PEDOT:PSS colloidal solutions and impact on the device performance of polymer solar cells**. *Organic Electronics*, v. 12, p.1736–1745, 2011.
- Gama, F. M. **Bacterial Cellulose: Properties, Production and Applications**. Nova Science Publishers, Inc. p. 427-458, 2010.
- Gazotti, W. A. Jr.; Faez, R.; De Paoli, M. A. **Thermal and mechanical behaviour of a conductive elastomeric blend based on a soluble polyaniline derivative**. *European Polymer Journal*, v. 35, p. 35-40, 1999.
- Gospodinova, N. and Terlemezyan, L. **Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: Polyaniline**. *Progress in Polymer Science*, v. 23, p. 1443-1484, 1998.
- Grande, C.J.; Torres, F.G.; Gomez, C.M.; Bano, M. C. **Nanocomposites of bacterial cellulose/hydroxyapatite for biomedical applications**. *Acta Biomaterialia*, v. 5, p.1605-1615, 2009.
- Groenendaal, L. B.; Jonas, F.; Freitag, D.; Pielartzik, H.; Reynolds, J. R. **Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future**. *Advanced Materials*, v.12, p. 481-494, 2000.
- Hamilton, S.; Hephher, M. J.; Sommerville, J. **Polypyrrole materials for detection and discrimination of volatile organic compounds**. *Sensors and Actuators B*, v. 107, p. 424–432, 2005.
- Hashmi, S.A.; Kumar, A.; Tripathi S. K. **Investigations on electrochemical supercapacitors using polypyrrole redox electrodes and PMMA based gel electrolytes**. *European Polymer Journal*, v. 41, p. 1373–1379, 2005.
- Hu, W.L. Chen, S.; Yang, Z.; Liu, L.; Wang, H. **Flexible Electrically Conductive Nanocomposite Membrane Based on Bacterial Cellulose and Polyaniline**. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 26, p. 8453-8457, 2011.
- Huijs, M. F.; Vercauteren, F. F.; Hadziioannou, G. **Resistance**

oftransparent látex films based on acrylic latexes encapsulated with a polypyrrole Shell. *Synthetic Metals*, v. 125, p. 395-400, 2002.

Jakab, E.; Mészáros, E.; Omastová, M. **Thermal decomposition of polypyrroles.** *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.88, p. 515-521, 2007.

Johnston, J. H.; Kelly, F. M.; Moraes, J.; Borrmann, T.; Flynn, D. **Conducting polymer composites with cellulose and protein fibres.** *Current Applied Physics*, v. 6 p. 587-590, 2006.

Johnston, J.H.; Moraes, J.; T. Borrmann, **Conducting polymers on paper fibres.** *Synthetic Metals*, v. 153, p. 65-68, 2005.

Joo, J.; Lee, S. Y.; Lee, J.K.; Jang, S. K.; Oh, E. J.; Epstein, A. J. **Physical Characterization of Electrochemically and Chemically.** *Macromolecules*, v. 33, p. 5131-5136, 2000.

Jung, H.-R.; Lee, W.-J. **Ag/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanocomposites as anode materials for lithium ion battery.** *Solid State Ionics*, v. 187, p. 50-57, 2011.

Kelly, F.M.; Johnston, J. H.; Borrmann,T.; Richardson, M. J. **Functionalised hybrid materials of conducting polymers with individual fibres of cellulose.** *European Journal of Inorganic Chemistry*, v. 35, p. 5571-5577, 2007.

Keshk, S.M.A.S., T.M.A. Razek, and K. Sameshima, **Bacterial cellulose production from beet molasses.** *African Journal of Biotechnology*, v.17, p.1519-1523, 2006.

Kim, Y. S.; Oh, S. B.; Park, J. H.; Cho, M. S.; Lee, Y. **Highly conductive PEDOT/silicate hybrid anode for ITO-free polymer solar cells.** *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 94, p. 471-477, 2010.

Kim, Y. S.; Oh, S. B.; Park, J. H.; Cho, M. S.; Lee, Y. **Highly conductive PEDOT/silicate hybrid anode for ITO-free polymer solar cells.** *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v.94, p. 471-477, 2010.

Klemm, D., Heublein, B.; Fink, H. P. **Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material.** *Angewandte Chemie-International Edition*, v. 22, p. 3358-3393, 2005.

Kumar, D. and R.C. Sharma, **Advances in conductive polymers.** *European Polymer Journal*, v. 34, p. 1053-1060, 1998.

Kvarnström, C.; Neugebauer, H.; Ivaska, A.; Sariciftci, N. S. **Vibrational signatures of electrochemical p- and n-doping of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films: an in situ attenuated total reflection Fourier transform infrared (ATR-FTIR) study.** *Journal of Molecular Structure*, v. 521, p. 271-277, 2000.

- Lakard, S.; Herlem, G.; Valles-Villareal, N.; Michel, G.; Propper, A.; Gharbi, T.; Fahys, B. **Culture of neural cells on polymers coated surfaces for biosensor applications**. *Biosens. Bioelectron*, v. 20, p. 1946-1954, 2005.
- Lee, B.H.; Kim, H-J.; Yang, H-S. **Polymerization of aniline on bacterial cellulose and characterization of bacterial cellulose/polyaniline nanocomposite films**. *Journal Current Applied Physics*, v. 12 p.75-80, 2012.
- Lee, J. Y.; Kim, D. Y.; Kim, C. Y. **Synthesis of soluble polypyrrole of the doped state in organic solvents**. *Synthetic Metals*, v. 74, p. 103-106, 1995.
- Lee, J. Y.; Son, K. T.; Kim, S. Y.; Kim, Y. C.; Kim, D. Y.; Kim, C. Y. **Synthesis and characterization of soluble polypyrrole**. *Synthetic Metals*, v. 84, p.137-140, 1997.
- Lu, Y.; Pich, A.; Adler, H- J. P.; Wang, G.; Rais, D.; Nespurek, S. **Composite polypyrrole-containing particles and electrical properties of thin films prepared therefrom**. *Polymer*, v. 49, p. 5002-5012, 2008.
- Luo, X.; Weaver, C. L.; Zhou, D. D.; Greenberg, R.; Cui, X. T. **Highly stable carbon nanotube doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) for chronic neural stimulation**. *Biomaterials*, v. 32, p. 5551-5557, 2011.
- MacDiarmid, A.G., "Synthetic metals": A novel role for organic polymers (Nobel lecture). *Angewandte Chemie-International Edition*, v. 40, p. 2581-2590, 2001.
- Maneerung, T.; Tokura, S.; Rujiravanit, R. **Impregnation of silver nanoparticles into bacterial cellulose for antimicrobial wound dressing**. *Carbohydrate Polymers*, v. 72, p.43-51, 2008.
- Marins, J. A.; Soares, B. G.; Dahmouche, K.; Ribeiro, S. J. L.; Barud, H.; Bonemer, D. **Structure and properties of conducting bacterial cellulose-polyaniline nanocomposites**. *Cellulose*, v. 18, p. 1285-1294, 2011.
- Mattoso, L. H. C. **Polianilinas: síntese, estruturas e propriedades**. *Química nova*, v. 19, p. 388-399, 1996.
- Mello, L. R.; Feltrin, L. T.; Fontes Neto, P. T.; Ferraz, F. A. **Duraplasty with biosynthetic cellulose: an experimental study**. *Journal of Neurosurgery*. v.86, p.143-50. 1997.
- Mello, L. R.; Feltrin, Y.; Selbach, R.; Macedo JR, G.; Spautz, C.; Haas, L. J. **Uso da celulose liofilizada em lesões de nervos periféricos com perda de substância**. *Arquivos Neuro psiquiatria*, v.59, p.372-379, 2001.
- Müller D.; Rambo, C.R.; Recouvreux, D.O.S.; Porto, L.M.; Barra,

G.M.O. Chemical *in situ* polymerization of polypyrrole on bacterial cellulose nanofibers. Synthetic Metals v. 161, p.106-111, 2011.

Nyström, G.; Mihranyan, A.; Razaq, A.; Lindström, T.; Nyholm, L.; Strømme, M. **A Nanocellulose Polypyrrole Composite Based on Microfibrillated Cellulose from Wood.** Journal Physical of Chemistry B, v.114, p. 4178–4182. 2010.

Oh, E. J.; Jang, K. S.; MacDiarmid, A. G. **High molecular weight soluble pyrrole.** Synthetic Metals, v. 125, p.267-272, 2002.

Omastová, M.; Trchová, M.; Kovárová, J.; Stejskal, J. **Synthesis and structural study of polypyrroles prepared in the presence of surfactants.** Synthetic Metals, v. 138, p. 455–447, 2003.

Omastová, M.; Trchová, M.; Pionteck, J.; Prokeš, J.; Stejskal, J. **Effect of polymerization conditions on the properties of polypyrrole prepared in the presence of sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate.** Synthetic Metals, v. 143, p. 161–153, 2004.

Palaniappan, S.; John, A. **Polyaniline materials by mulsion polymerization pathway.** Progress in Polymer Science, v. 33, p. 732–758, 2008.

Pertile, R. A. N.; Andrade, F. K.; C. Jr. Alves, Gama, M. **Surface modification of bacterial cellulose by nitrogen-containing plasma for improved interaction with cells.** Carbohydrate Polymers, v. 82, p.692–698, 2010.

Raghavendra, S.C.; Khasim, S.; Revanasiddappa, M.; Ambika Prasad M.V.N.; Kulkarni, A. B. **Synthesis, characterization and low frequency a.c. conduction of polyaniline/fly ash composites.** Bulletin of Materials Science, v. 26, p. 733–739, 2003.

Rahman, S. U.; Abul-Hamayel, M. A.; Aleem, B. J. A. **Electrochemically synthesized polypyrrole films as primer for protective coatings on carbon steel.** Surface and Coatings Technology, v. 200, p. 2948 – 2954, 2006.

Rambo, C. R.; Recouvreux, D. O. S.; Carminatti, C. A.; Pitlovanciv, A. K.; Antônio, R. V.; Porto, L. M. **Template assisted synthesis of porous nanofibrous cellulose membranes for tissue engineering.** Materials Science and Engineering C, v. 28, p. 549–554, 2008.

Recouvreux, D.O.S.; Rambo, C.R.; Berti, F.V.; Carminatti, C.A.; Antônio, R.V.; Porto, L.M. **Novel three-dimensional cocoon-like hydrogels for soft tissue regeneration.** Mater Sci Eng C, v. 31, p.151-157, 2011.

Riul Jr., A.; Soto, A. M. G.; Mello, S. V.; Bone, S.; Taylor, D. M.; Mattoso, L. H. C. **An electronic tongue using polypyrrole and polyaniline.** Synthetic Metals, v. 132, p. 109–116, 2003.

- Santa Maria, L.C.; Santos, A.L.C.; Oliveira, P.C.; Barud, H.S.; Messaddeq, Y.; Ribeiro, S.J.L. **Synthesis and characterization of silver nanoparticles impregnated into bacterial cellulose**. *Materials Letters*, v. 63, p.797-799, 2009.
- Sasso, C.; Zeno, E.; Petit-Coni, M.; Chaussy, D.; Belgacem, M. N.; Beneventi, T-L. S. **Highly Conducting Polypyrrole/Cellulose Nanocomposite Films with Enhanced Mechanical Properties**. *Macromolecular Materials and Engineering*, v.295, p.932-941, 2010.
- Savage, N. O. **Gas sensing composites of metal oxides with vapor-deposited polypyrrole**. *Sensors and Actuators B*, v.143, p. 6-11, 2009.
- Sheng, Y., **Synthesis of conductive Polyaniline Via Oxidation By MnO₂ Chinese**. *Journal of Polymer Science*, v. 22, p. 269-277, 2004.
- Singhal, R.S., et al., **Microbial Cellulose: Fermentative Production and Applications**. *Food Technology and Biotechnology*, v.47, p.107-124, 2009.
- Skotheim, T. A. and Reynolds, J. R. **Conjugated Polymers Theory, Synthesis, Properties and Characterization**. *Handbook of Conjugated Polymers*, 3^a edição, 2007.
- Slimane, A. B.; Connan, C.; Vaulay, M. J.; Chehimi, M. M. **Preparation and surface analysis of pigment@polypyrrole composites**. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 332, p. 157-163, 2009.
- Souza, Jr. F. G., Michel, R. C., Soares, B. G., **A methodology for studying the dependence of electrical resistivity with pressure in conducting composites**. *Polymer Testing*, v. 24, p. 998-1004, 2005.
- Spinks, G. M.; Xi, B.; Zhou, D.; Truong, V. T.; Wallace, G. G. **Enhanced control and stability of polypyrrole electromechanical actuators**. *Synthetic Metals*, v.140, p.273-280, 2004.
- Stejskal, J. and I. Sapurina, **The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures**. *Polymer International*, v.57, p. 1295-1325, 2008.
- Stejskal, J.; Omastoá, M.; Federova, S.; Prokes, J.; Trochvá, M. **Polyaniline and polypyrrole prepared in the presence of surfactants: a comparative conductivity study**. *Polymer*, v. 44, p. 1353-1358, 2003.
- Svensson, A.; Nicklasson, E.; Harrah, T.; Panilaitis, B.; Kaplan, D. L.; Britberg, M.; Gatenholm, P. **Bacterial cellulose as a potential scaffold for tissue engineering of cartilage**. *Biomaterials*, v.26, p.419-31, 2005.
- Tan, K. L.; Tan, B. T. G.; Kang, E. T.; Neoh, K. G.; Ong, Y. K. **X-ray photoelectron spectroscopic studies of conductive polypyrrole**

complexos chemically synthesized with FeCl₃. Physical Review B, v. 42, p. 7563-7566, 1990.

Truong, V. T.; Lai, P. K.; Moore, B. T.; Muscat, R. F.; Russo, M. S. **Corrosion protection of magnesium by electroactive polypyrrole paint Coatings.** Synthetic Metals, v. 110, p. 7-15, 2000.

Verma, V.; Verma, P.; Ray, P.; Ray, A. R. **2,3-Dihydrazone cellulose: Prospective material for tissue engineering scaffolds.** Materials Science and Engineering C, v. 8, p. 1441-1447, 2008.

Wan, Y.; Wu, H.; Wen, D. **Porous-Conductive Chitosan Scaffolds for Tissue Engineering, 1.** Macromolecular Bioscience, v. 4, p. 882-890, 2004.

Watanabe, K.; Tabuchi, M.; Morinaga, Y.; Yoshinaga, F. **Structural features and properties of bacterial cellulose produced in agitated culture.** Cellulose, v.5, p.187-200. 1998.

Wu, C.-H.; Don, T.-M.; Chiu, W.-Y. **Characterization and conversion determination of stable PEDOT látex nanoparticles synthesized by emulsion polymerization.** Polymer, v. 52, p. 1375-1384, 2011.

Wu, C.-H.; Don, T.-M.; Chiu, W.-Y. **Characterization and conversion determination of stable PEDOT látex nanoparticles synthesized by emulsion polymerization.** Polymer, v. 52 p. 1375-13, 2011.

Wu, J.; Li, Q.; Fan, L.; Lan, Z.; Li, P.; Lin, J.; Hao, S. **High-performance polypyrrole nanoparticles counter electrode for dye-sensitized solar cells.** Journal of Power Sources, v. 181, p. 172-176, 2008.

Wu, Y.; Alici, G.; Madden, J. D. W.; Spinks, G. M.; Wallace, G. G. **Soft Mechanical Sensors Through Reverse Actuation in Polypyrrole.** Advanced. Functional. Materials. v.17, p. 3216-3222, 2007.

Yan, Z.Y.; Chen, S.Y.; Wang, H.P.; Wang, B.; Wang, C.S.; Jiang, J.M. **Cellulose synthesized by Acetobacter xylinum in the presence of multi-walled carbon nanotubes.** Carbohydrate Research, v. 343, p.73-80, 2008.

Yang, Y.; Chu, Y.; Yang, F.; Zhang, Y. **Uniform hollow conductive polymer microspheres synthesized with the sulfonated polystyrene template.** Materials Chemistry and Physics, v. 92, p. 164-171, 2005.

Yavuz, O.; Ram, M. K.; Aldissi, M.; Poddar, P.; Srikanth, H. **Polypyrrole composites for shielding applications.** Synthetic Metals, v. 151, p. 211-217, 2005.

Yoon, S.H.; Jin, H. J.; Kook, M.C.; Pyun, Y.R.; **Electrically conductive bacterial cellulose by incorporation of carbon nanotubes.** Biomacromolecules, v.7, p.1280-1284, 2006.

Yun, S.; Kim, J. **Multiwalled-carbon nanotubes and polyaniline**

coating on electro-active paper for bending actuator. J. Phys. D: Appl. Phys, v.39, p.2580–2586, 2006.

Zhong, W. Deng, J.; Wang, Y.; Yang, W. **Oxidative graft polymerization of aniline on the modified surface of polypropylene films.** Journal of Applied Polymer Science, v. 103, p. 2442-2450, 2007.

Zoppi, R. A.; Paoli, M. A. de. **Aplicações Tecnológicas de Polímeros Intrinsecamente Condutores:** Perspectivas Atuais, Química Nova, Instituto de Química – UNICAMP, Campinas – SP, 1993.